

CORROSÃO NA GERATRIZ SUPERIOR DO DUTO
(“TOP OF LINE CORROSION – TLC”)
UMA NOVA ABORDAGEM SOBRE PRINCIPAIS MECANISMOS

Sheyla Santana de Carvalho

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes
Anne Neville

Rio de Janeiro
Novembro de 2019

CORROSÃO NA GERATRIZ SUPERIOR DO DUTO
("TOP OF LINE CORROSION – TLC") UMA NOVA ABORDAGEM SOBRE
PRINCIPAIS MECANISMOS

Sheyla Santana de Carvalho

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof^a. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.

Prof.^a Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.

Prof. Sergio Souto Maior Tavares, D.Sc.

Prof. Walney Silva Araujo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
NOVEMBRO DE 2019

Carvalho, Sheyla Santana de

Corrosão na Geratriz Superior do Duto (“Top of Line Corrosion – TLC”) Uma Nova Abordagem dos Principais Mecanismos/ Sheyla Santana de Carvalho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVIII, 135 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Anne Neville

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 101 - 106.

1. Top of Line Corrosion. 2. Corrosão. 3. Eletroquímica. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico essa tese aos meus pais, Creuza Santana de Carvalho e Valdenor Nilo de Carvalho pela estrutura promovida durante toda minha vida. Aos meus irmãos Robson Santana de Carvalho e Valdenor Nilo de Carvalho Junior exemplos na área de Engenharia. A minha cunhada Elisangela Matos de Carvalho pelo amor e acolhimento consedido sempre, assim como aos meus amados sobrinhos e sobrinhas, Andrey Coutinho de Carvalho, Monique Coutinho de Carvalho, Hugo Matos de Carvalho e Ana Kanina Matos de Carvalho, aos quais agradeço pelo apoio e me desculpo pela ausência ao longo da concretização desse sonho.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço sinceramente a supervisão, confiança, apoio incondicional, e contribuição técnica do professor José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, que tornou possível o desenvolvimento e conclusão desse trabalho, assim como, meu crescimento pessoal.

I would like to express my sincere gratitude to Dr. Anne Neville for his supervision during my research time in Leeds. I am very grateful for her contribution and scientific advice and also for the honour to work with, which make experience in Leeds University the best possible.

I acknowledge Richard Barker for all the help in the laboratory work and for his experience in with the electrochemical analysis.

A doutora Denise Sousa Freitas pelo apoio, confiança e oportunidade em me indicar e orientar nos primeiros passos desse projeto.

A todos os professores, colegas e funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE, UFRJ. Especialmente aos amigos Samara Silva, Erica Senatore, Mariana Casanova e Luis Alexandre Silva por se tornarem minha no exterior.

To my great friends Patrícia Messina, Solange Francisco Nascimento, Doriana Farias, Daniele Veríssimo, Gesner Las Casas, Adriano Lemos and Anjo Lapitan always there to cheers me up in my difficulties.

As amigas Mariana Folena e Patrícia Teixeira, pelo amor e suporte incondicional.

To all Professors, post docs and staff, specially the technicians and colleagues of the University of Leeds-, in Leeds -UK

Aos membros da banca pela honra da presença e pela contribuição para o meu trabalho.

I also thank all my friends and SGI members, specially Julia Silva, for the kindless support and love.

Gostaria de agradecer imensamente ao CNPq e a Shell pelo apoio financeiro sem o qual esse projeto seria impossível

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CORROSÃO NA GERATRIZ SUPERIOR DO DUTO
("TOP OF LINE CORROSION – TLC")
UMA NOVA ABORDAGEM SOBRE PRINCIPAIS MECANISMOS

Sheyla Santana de Carvalho

Novembro/2019

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Anne Neville

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho apresenta uma ampla abordagem experimental e teórica sobre o fenômeno de condensação e corrosão em ambientes sob CO₂, que ocorre na geratriz superior de dutos de transporte de gás, ou *Top of line Corrosion*, em condições de não formação de filmes de Fe₂CO₃, ou qualquer outro filme protetor que precipita na superfície em consequência do processo corrosivo. Para isso foi desenvolvida uma célula de corrosão integrada capaz de monitorar os principais parâmetros desse tipo de corrosão. As taxas de condensação (WCR) foram comparadas aos resultados previstos pelo modelo teórico proposto por Mohammed (2018), permitindo uma verificação indireta do aparato experimental nesse sentido. Uma configuração de minieletródos foi adaptada à célula para obtenção de medidas eletroquímicas de corrosão continuamente por meio de análise integrada de Resistência à Polarização Linear – RPL, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE e curvas potenciodinâmicas (curvas de Tafel). A RPL foi monitorada durante 20 horas, e em seguida a taxa de corrosão média comparada àquela obtida por perda de massa nas mesmas condições, no intuito de validar e mensurar a acuracidade da metodologia utilizada. Finalmente, um estudo sistemático da corrosão por TLC no aço API 5LX65 compara e analisa os efeitos da temperatura da superfície e da taxa de condensação.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

TOP OF LINE CORROSION NEW APPROACH OF THE KEY MECHANISMS

Sheyla Santana de Carvalho

November/2019

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Anne Neville

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work presents a broad experimental and theoretical approach of the condensation and corrosion phenomenon in "Top of line Corrosion" under CO₂ environments in conditions of non- film formation (Fe₂CO₃ or other protective films as corrosion process result). For this, an integrated corrosion cell was developed capable of monitoring the key parameters of this type of corrosion. The condensation rates (WCR) were compared through the theoretical model proposed by Mohammed (2018) allowing an indirect verification of the experimental apparatus in this sense. A configuration of Mini-electrodes was adapted to the cell for continuous electrochemical measurements of corrosion by means of integrated analysis of Linear Resistance Polarization-RPL, Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS and Potentiodynamic curves (Tafel). The LPR was monitored for 20 hours and then the average of corrosion rate was compared to those obtained by mass loss under the same conditions in order to validate and measure the accuracy of the methodology used. Finally, a systematic study of TLC corrosion in the API 5LX65 steel compares and analyzes the effects of surface temperature and condensation rate.

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1 Sumário da Tese.....	2
2. Objetivo Geral.....	3
2.1 Objetivos Específicos.....	3
3. Revisão bibliográfica	4
3.1 Corrosão na geratriz superior do duto.....	4
3.1.1 Definição.....	5
3.1.2 Casos de <i>Top of Line Corrosion</i>	6
3.2 Principais parâmetros que afetam TLC.....	11
3.2.1 Taxa de Condensação.....	12
3.2.2 Gradiente de temperatura.....	13
3.2.3 Regime de Fluxo e Velocidade do Gás.....	15
3.2.4 Ambiente Químico.....	16
3.3 Aparatos experimentais usados no estudo de TLC	26
3.5.1 Células e pequenos sistemas de fluxo	26
3.5.2 Autoclave	27
3.5.3 Sistemas de fluxo de larga escala.....	28
3.4 Principais técnicas para determinação de taxas de corrosão em ambientes de TLC.....	31
3.4.1 Perda de massa em TLC.....	31
3.4.2 Resistência elétrica.....	32
3.4.3 Microbalança com Cristal de Quartzo	32
3.4.4 Resistência à Polarização Linear (RPL) com uso de minieletrodos	33
3.5 Estudos preliminares de TLC na Universidade de Leeds	40
3.5.1 Influência das gotículas de condensado.....	40
3.5.2 Influência do caminho percorrido pela gota no tipo de corrosão	42
3.6 Modelos sobre Corrosão na geratriz superior do duto (<i>Top of Line Corrosion - TLC</i>).....	45
3.6.1 Modelo de De Waard	45

3.6.2	Modelo sobre Supersaturação do ferro	46
3.6.3	Modelo Semi Empírico e Mecanicista	47
3.6.4	Modelo Mecanicista.....	48
3.6.5	Modelo mecanicista para taxas de condensação (modificado para condições estáticas)	49
3.6.6	Natureza localizada do fenômeno de TLC.....	52
4.	Metodologia experimental.....	53
4.1.	Preparação das soluções.....	53
4.2.	Material	53
4.3	Desenvolvimento da Célula Eletroquímica de TLC	54
4.3.1.	Célula integrada de TLC	54
4.3.2.	Sistema de aquecimento e resfriamento.....	55
4.3.3.	Monitoramento das temperaturas	56
4.3.4.	Monitoramento das taxas de condensação e pH	57
4.4.	Ensaaios de Corrosão.....	57
4.4.1.	Testes de perda de massa	57
4.4.2.	Preparação das amostras do teste e da solução de ensaio	58
4.5.	Testes Eletroquímicos	60
4.5.1.	Desenvolvimento dos Minieletródos	61
4.5.2.	Resistência à Polarização Linear – RPL e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE	62
4.5.3.	Curvas Potenciodinâmicas	62
4.5.4.	Análise Superficial das amostras	63
5.	Resultados	65
5.1.	Taxa de condensação (solução de NaCl 3,5%)	65
5.2.	Perda de Massa para solução de NaCl 3,5%	69
5.3.	Correlação Empírica obtida para taxa de corrosão em condições de não formação de filme- estágios iniciais de corrosão (NaCl 3,5%)	72
5.4.	Efeito da Temperatura Superficial (Ts) e da Taxa de Condensação (WCR) na Taxa de Corrosão (CR) em ambientes de TLC (NaCl 3,5%)	74
5.5.	Efeito da Taxa de Condensação na Taxa de Corrosão média em ambientes de TLC (NaCl 3,5%)	75

5.6. Efeito da Temperatura da Superfície na Taxa de Corrosão Média (NaCl 3,5%).....	76
5.7. Ensaaios Eletroquímicos (NaCl 3,5%)	77
5.7.1. Interpretação dos testes de Resistência a Polarização Linear (RPL) e Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIE).....	77
5.7.2. Cálculo das curvas de Tafel e coeficientes de Stern-Geary	78
5.7.3. Medidas instantâneas de Corrosão	80
5.7.4. Respostas dos minieletródos às mudanças em condições de operação	83
5.7.5. Características da Corrosão dependentes do tempo - analisadas a partir de testes Eletroquímicos.....	85
5.8. Análise de superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), (NaCl 3,5%)	88
5.9. Análise de superfície por Interferometria (NaCl 3,5%)	91
5.10. Presença de Ácido Acético (HAc)	93
5.10.1. Taxa de condensação e pH.....	93
5.10.2. Perda de Massa.....	94
5.11. A Nova Abordagem da Corrosão na Geratriz Superior do Duto .	97
6. Conclusões	99
7. Sugestões para trabalhos futuros	100
8. Referências Bibliográficas	101
ANEXO I.....	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática dos tipos de corrosão em gasodutos figura adaptada a partir de CARVALHO et al. (2019).....	5
Figura 2: Curvatura subelevada na linha A. Figura adaptada a partir de Gunaltun, Supriyam e Achmad, (1999).....	7
Figura 3: Diagrama da seção transversal da área corroída na linha A, figura adaptada a partir de Gunaltun, Supriyam e Achmad, (1999).	8
Figura 4: Ponto frio e corrosão em área não recoberta de flange conectado (a) ao riser e (b) da tubulação da linha A, figura adaptada a partir de Gunaltun et al., (2010b).	10
Figura 5: Área corroída em torno do vazamento próximo ao flange, figura adaptada a partir de Gunaltun et al., (2010b).	11
Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal da amostra, mostrando a presença de partículas de sulfeto indicadas pelas setas vermelhas, figura adaptada a partir de Svenningsen, Foss, Nyborg et al., (2013).	25
Figura 7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura(MEV) da seção transversal da amostra, mostrando a presença de partículas de sulfeto indicadas pelas setas vermelhas, nas condições, figura adaptada a partir de Svenningsen, Foss, Nyborg et al., (2013).....	25
Figura 8: Equipamento de TLC envolvendo um tubo resfriador de aço figura adaptada a partir de Pots e Hendriksen (2000).	27
Figura 9: Autoclave para teste de TLC figura adaptada a partir de Chen et al., (2011).....	28
Figura 10: Esquema de Sistema de fluxo de gás de larga escala usado para teste de TLC, figura adaptada a partir de Singer et al., (2013).....	29
Figura 11: Seção de teste, figura adaptada a partir de Singer et al., (2013). 30	
Figura 12: Cupom de teste, figura adaptada a partir de Singer, Hinkson et al., (2009).....	31
Figura 13: Célula adaptada à microbalança de cristal de quartzo, figura adaptada a partir de Ramachandran et al., (2013).	33

Figura 14: Representação esquemática do conjunto com dois eletrodos de trabalho de aço API 5L X65 (a) e dois eletrodos de platina contra/quasi-referencia (b) em disco de Politetrafluoretileno - PTFE (c) com preenchimento de resina epoxi (d), figura adaptada a partir de Beck et al., (2013).	35
Figura 15: Imagem esquemática da célula CFP e da autoclave HCT, figura adaptada a partir de Oehler, Bailey e Gubner, (2012).	36
Figura 16: Sistema de fluxo para testes de TLC, figura adaptada a partir de Jevremovic et al., (2014).	37
Figura 17: Esquema da célula de TLC; 1. Potenciostato, 2. Condensador, 3. Probe RPL, 4. Eletrodos resfriados de RPL, 5. Suporte, 6. Tubo de CO ₂ , 7. Termometro, 8. Saída de gás, 9. Condensador, 10. Amostra, 11. Coletor de condensado, 12. Célula de vidro, 13. Solução salina, 14. Dispositivo de aquecimento. Figura adaptada a partir de Rozi et al. (2018).	38
Figura 18: Setup de ensaio de TLC e eletrodo, 1. Entrada de refrigerante, 2. Saída de refrigerante, 3. Câmara de arrefecimento de aço inoxidável, 4. Sensor de temperatura da amostra, 5. Sensor de temperatura do Gás, 6. Tubo de CO ₂ , 7. Termômetro, 8. Eletrodo de TLC, 9. Tampa, 10. Célula de vidro, 11. Coletor de condensado, 12. Saída de CO ₂ , 13. Reservatório de condensado, 14. Solução salina, 15. Placa de aquecimento, 16. Contato do Eletrodo (referência e contra, 17. Contato eletrodo de trabalho, figura adaptada a partir de Islam, Pojtanabuntoeng e Gubner (2017).	39
Figura 19: (a) Célula de TLC e (b) esquema detalhado da célula de TLC. Imagem adaptada a partir de Shant (2015).	41
Figura 20: Esquema do duto e posicionamento relativo às inclinações da placa no aparato experimental. Imagem adaptada a partir de Shant, (2015).	41
Figura 21: Esquema mostrando perfil da gota de condensado: (a) na posição de topo (placa a 0°) na superfície polida, (b) na posição de topo (placa a 0°) na superfície corroída, (c) na posição de lateral (placa a 15° ou 30° de inclinação) na superfície polida; e (d) na posição de lateral (placa a 15° ou 30° de inclinação) na superfície corroída. Imagem adaptada a partir de Shant, (2015).	42
Figura 22: Célula de TLC. Imagem adaptada a partir de Karanth (2014). ...	43
Figura 23: Resultados de taxa de corrosão pelo tempo na posição de topo para diferentes concentrações de ácido acético adaptada a partir de Karanth (2014)	44

Figura 24: Microestrutura do aço API 5LX65, área escura perlita e área clara ferrita adaptada de Carvalho et al., (2019).	54
Figura 25: Desenho esquemático do aparato de TLC adaptada de Carvalho et al., (2019).	55
Figura 26: Desenho esquemático detalhado da célula de TLC adaptada de Carvalho et al. 2019, todos os direitos reservados.	56
Figura 27: Sensor de temperatura posicionado na face da amostra de teste eletroquímico.	56
Figura 28: Ilustração da amostra de perda de massa e parafuso de fixação.	58
Figura 29: Ilustração dos minieletródos de teste eletroquímico adaptada de Carvalho et al., (2019).	61
Figura 30: Microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA15.	64
Figura 31: Sistema de interferometria NPFLEX 3D.	64
Figura 32: Correlação entre os dados experimentais e teóricos para as taxas de condensação.	66
Figura 33: Comparação entre resultados experimentais e taxas de condensação calculada pelo modelo nas diversas temperaturas externas (T_{ext}): (a) -10°C e (b) 0°C , em pressão atmosférica sob condições estáticas de TLC.....	67
Figura 34: Comparação entre resultados experimentais e taxas de condensação calculada pelo modelo nas diversas temperaturas externas (T_{ext}): (c) 10°C e (d) 20°C , em pressão atmosférica sob condições estáticas de TLC	68
Figura 35: Comparação entre resultados experimentais e taxas de condensação calculada pelo modelo na temperatura externa (T_{ext}) de 30°C	69
Figura 36: Dependência da taxa de condensação (WCR) em relação a temperatura da superfície (T_s) para diferentes temperaturas do gás, T_g ; experimentos realizados em triplicata.	71
Figura 37: Correlação gráfica entre os resultados experimentais de TLC observando os parâmetros: temperatura da superfície (T_s), temperatura do gás (T_g), Taxa de condensação e Taxa de Corrosão (CR).	72
Figura 38: Gráfico do modelo Empírico combinando os efeitos da temperatura superficial, taxas de condensação e taxa de corrosão média em TLC durante 20 horas.	73

Figura 39: Efeito da taxa de condensação (WCR) na taxa de TLC para diferentes temperaturas da superfície T_s , (pressão total 1 bar).....	76
Figura 40: Efeito da temperatura da superfície, T_s , na taxa de TLC para diferentes taxas de condensação - WCR, (pressão total de 1 bar).....	77
Figura 41: Gráfico de Nyquist obtido por EIE na condição de $T_g = 60^\circ\text{C}$ e $T_s = 49,5^\circ\text{C}$ em diferentes períodos do teste ao longo 20 horas de experimento adaptada de Carvalho et al., (2019).	78
Figura 42: Curvas de Tafel para temperatura do gás, $T_g = 40^\circ\text{C}$ e temperatura de superfície. $T_s = 35^\circ\text{C}$, coletado ao final do período de teste de 20 horas adaptada de Carvalho et al., (2019).	79
Figura 43: Comparação dos resultados médios obtidos por RPL durante 20 horas de testes em diferentes condições e os resultados obtidos por perda de massa nas mesmas condições adaptada de Carvalho et al., (2019).	82
Figura 44: Taxas de corrosão obtidas por teste eletroquímico de RPL nas diferentes condições: $T_g = 60^\circ\text{C}$ e T_s ($30,5^\circ\text{C}$; 40°C e $49,5^\circ\text{C}$) adaptada de Carvalho et al., (2019).....	83
Figura 45: Resposta de corrosão dos minieletródos submetidos a teste com alterações de 10°C na temperatura do gás a cada 8 horas adaptada de Carvalho et al., (2019).....	84
Figura 46: Taxas de corrosão instantâneas medidas por RPL: (a) $T_g = 40^\circ\text{C}$ e (b) 50°C , contra o tempo em diferentes temperaturas da superfície.....	86
Figura 47: Taxa de corrosão instantânea medidas por RPL, em $T_g = 60^\circ\text{C}$, contra o tempo em diferentes temperaturas da superfície.	87
Figura 48: Taxas de corrosão instantâneas medidas por RPL em $T_g = 70^\circ\text{C}$, contra o tempo em diferentes temperaturas da superfície.	88
Figura 49: MEV da superfície do aço X65 após ensaios de TLC em 20 horas á $T_g = 60^\circ\text{C}$ e com diferentes temperaturas superficiais: (a) $T_s = 30,5^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 35,5^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 44,5^\circ\text{C}$ e (e) $T_s = 49,5^\circ\text{C}$	89
Figura 50: Superfície de corrosão após: (a)20 horas, (b)72 horas e (c) 120 horas na condição de $T_g = 60^\circ\text{C}$ e $\text{WCR} = 0,60 \text{ mL/m}^2\text{s}$	90
Figura 51: Imagem de MEV da seção transversal da amostra em diferentes temperaturas do gás para os testes de 120 horas de duração (a) $T_g = 40^\circ\text{C}$ e $\text{WCR} = 0,21 \text{ mL/m}^2\text{s}$ (b) $T_g = 60^\circ\text{C}$ e $\text{WCR} = 0,60 \text{ mL/m}^2\text{s}$	90

Figura 52: Interferometria teste de 20 horas, nas seguintes condições $T_g=40^{\circ}\text{C}$, $T_s=8^{\circ}\text{C}$ e $\text{WCR} = 0,21\text{mL/m}^2\text{s}$. Perfis de profundidade:(a) eixo x e (b) eixo y. 91

Figura 53: Interferometria teste de 20 horas, nas seguintes condições: (a) $T_g=70^{\circ}\text{C}$, $T_s=48^{\circ}\text{C}$ e $\text{WCR} = 1,03\text{ mL/m}^2\text{s}$. Perfis de profundidade:(a) eixo x e (b) eixo y.
..... 92

Figura 54: Gráficos comparativos dos resultados de taxa de corrosão por perda de massa e taxas de condensação, com e sem ácido acético, com temperaturas externas de -10°C e 30°C 96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Condições típicas de operação adaptada de Gunaltun et al., (2010).	9
Tabela 2: Composição Química fornecida pelo fabricante do Aço API 5L X65 (% em massa).....	53
Tabela 3: Matriz de teste dos testes eletroquímicos contemplando a temperatura do gás (T_g), temperatura externa (T_{ext}) e temperatura na superfície da amostra (T_s).	60
Tabela 4: Resultados de taxas de condensação e de corrosão média medida por perda de massa, em ensaios de 20 horas à pressão atmosférica (solução NaCl 3,5%, pH ~ 4) adaptada de Carvalho et al., (2019).	70
Tabela 5: Coeficiente de Stern-Geary para as diferentes temperaturas do gás e de superfície adaptada de Carvalho et al., (2019).	80
Tabela 6: Comparação entre os resultados de taxa de corrosão por perda de massa e RPL adaptada de Carvalho et al., (2019).	81
Tabela 7: Taxas de condensação e de corrosão por perda de massa para os testes com e sem ácido acético.	93
Tabela 8: Análise de pH da solução inicial e pH médio do condensado com e sem a presença de ácido acético	94
Tabela 9: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para diversas condições, com e sem ácido acético	95

NOMENCLATURA

ΔG	Variação da Energia Livre de Gibbs
AC	Corrente alternada
B	Constante de Stern-Geary
C	Capacitor
CE	Contra eletrodo
CH_3COOH	Ácido acético
CO_2	Dióxido de carbono
COPPE	Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia
CR	Taxa de corrosão
DC	Corrente contínua
DCE	Dupla camada elétrica
E	Potencial
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
F	Constante de Faraday
H_2S	Ácido
HAc	Ácido acético
MCEE	Modelo do circuito elétrico equivalente
MEG	Monoetileno Glicol
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
n	Número de elétrons
pH	Potencial de hidrogênio
ppm	Partes por milhão
Q	Quociente de atividade correspondente à mudança de energia livre de Gibbs do sistema
R	Constante universal dos gases
R_{ct}	Resistência a transferência de carga
R_{p}	Resistência a polarização
RPL	Resistência a Polarização Linear

R_s	Resistência da solução
T	Temperatura
T_g	Temperatura do gás
TLC	Top of Line Corrosion
T_s	Temperatura na superfície
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
WCR	Taxa de condensação
β_a	Constante anódica
β_c	Constante catódica
Re	Número de Reynolds
V	Volt
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
Ω	ohm
ρ	Densidade do metal (g/cm^3)
E_{cor}	Potencial de corrosão
C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica
API	Instituto Americano de Petróleo
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
$p\text{CO}_2$	Pressão parcial de CO_2
P_{tot}	Pressão total do sistema
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
T_i^w	Temperatura da parede interna do tubo
T_{gb}	Temperatura da massa de gás
PTFE	Politetrafluoretileno

1. INTRODUÇÃO

Corrosão na geratriz superior do duto ou “*Top of Line Corrosion (TLC)*” é um tipo de corrosão que acontece em linhas de transporte de gás úmido, em regime de fluxo estratificado e com isolamento térmico deficiente. Esse sistema tende a conter altos níveis de dióxido de carbono (CO_2), ácidos orgânicos (como o ácido acético [CH_3COOH] que está presente na água condensada em concentrações entre 300 e 2000 ppm), e em alguns casos também está presente o H_2S fazendo o sistema ficar azedo ou *sour*. A solução do problema de TLC não é tarefa simples pelos métodos tradicionais de proteção, o uso de inibidores de corrosão, por exemplo, não garante a efetiva proteção na parte superior interna da tubulação (topo da linha). A proteção para esse tipo de corrosão deve ser feita em fase vapor ou de alguma maneira que garanta ao inibidor atingir o topo da linha. Algumas abordagens atuais usadas com objetivo de mitigar TLC incluem: uso de revestimentos com ligas resistentes à corrosão aplicadas em aços carbonos, injeção de inibidores de corrosão, utilização de materiais de melhor qualidade como isolantes térmicos e/ou alteração das condições de fluxo de transporte do gás (MIKSIC et al. 2013).

A utilização de inibidores de corrosão atualmente é o método mais comum de proteção usado nas instalações petroquímicas. No entanto, a seleção dos inibidores de corrosão a serem usados não é uma tarefa simples. Estes inibidores, no caso de TLC, são produtos químicos que atuam em fase vapor e a sua eficiência dependerá da composição química e das características do sistema gás/líquido (MIKSIC et al. 2013).

Esse trabalho apresenta uma ampla abordagem experimental e teórica sobre o fenômeno de condensação e corrosão em ambientes sob CO_2 na geratriz superior de dutos de transporte de gás em condições de não formação de filmes protetores de corrosão, por exemplo Fe_2CO_3 .

As taxas de condensação obtidas foram verificadas com boa concordância através modelo teórico proposto por Mohammed, 2018 que propõe uma adaptação para condições de convecção natural do modelo de Zhang et al., 2007 proposto para condições de fluxo. O modelo de Zhang et al., 2007 é amplamente aceito para predição de taxas de condensação e foi verificado pelo autor para condições de campo, proporcionando assim uma verificação indireta do aparato experimental desse trabalho no que se refere às taxas de condensação.

Inicialmente a célula de TLC é descrita e em seguida a configuração dos minieletródos adaptada para medidas instantâneas eletroquímicas de corrosão por meio de análise integrada de Resistência à Polarização Linear – RPL, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE e curvas potenciodinâmicas (curvas de Tafel). Os resultados eletroquímicos médios obtidos durante 20 horas de experimento foram então comparados as medidas de perda de massa nas mesmas condições para validar e mensurar a acuracidade da metodologia utilizada.

1.1 Sumário da Tese

O trabalho está organizado da seguinte forma:

Seção 1: Introdução e sumário da Tese,

Seção 2: Objetivos gerais e específicos,

Seção 3: Nesse tópico o mecanismo de *Top of Line Corrosion* – TLC é apresentado através dos principais casos ocorridos, os parâmetros envolvidos, os aparatos usados, as metodologias usadas na abordagem experimental do fenômeno, alguns estudos preliminares realizados na Universidade de Leeds, onde foram realizados também os experimentos desse trabalho, e apresentação de alguns modelos já publicados na literatura relacionados ao tema.

Seção 4: A Metodologia Experimental é dividida em duas partes, a apresentação da nova célula de corrosão desenvolvida nesse trabalho, e que integra o monitoramento dos principais fatores que influenciam a TLC, seguida pela apresentação de como as metodologias experimentais de perda de massa, eletroquímicas e análise superficial no estudo de TLC. A adaptação do uso de minieletródos para obter dados relevantes ao processo de TLC sobrepondo a dificuldade de extrair medidas eletroquímicas no pequeno volume de condensado localizado na posição de topo.

Seção 5: Apresenta os resultados e discussão. Inicialmente os resultados dos testes com solução salina a 3,5% de NaCl. A taxa de condensação obtida que é comparada à prevista pelo modelo proposto por Mohammed (2018). Esse modelo permite a validação indireta desses resultados com o que acontece em campo. Os testes de perda de massa e eletroquímicos são confrontados com boa concordância oferecendo uma indicação de que o uso dos minieletródos é viável. Uma equação empírica é proposta correlacionando as taxas de corrosão com as temperaturas superficiais e as taxas de condensação. Através desses resultados os efeitos da temperatura superficial e das taxas de condensação são

avaliados para condição de não formação de filme, que é confirmada pela avaliação superficial através de microscopia eletrônica de varredura - MEV e interferometria. Finalmente, alguns resultados complementares de perda de massa e a avaliação do pH médio do condensado com e sem a presença de ácido acético são apresentados, comparados e discutidos.

Seção 6: Apresentação da conclusão.

Seção 7: Sugestões para trabalhos futuros.

Em resumo, esse trabalho explora a concepção e validação de uma célula estática de TLC capaz de monitorar os principais parâmetros que influenciam o fenômeno através de testes eletroquímicos (com uso de minieletrodos) e perda de massa.

2. OBJETIVO GERAL

O foco principal desse estudo é o desenvolvimento de um aparato de teste que simule o fenômeno *Top of Line Corrosion* e que integre o monitoramento instantâneo sistemático dos diversos parâmetros determinantes da incidência de TLC e, em última instância, a caracterização dos mecanismos de corrosão envolvidos.

2.1 Objetivos Específicos

Especificamente pretende-se:

- ✓ Desenvolver uma célula de TLC que simule e integre: condições de troca térmica entre o duto e o ambiente externo, capacidade de monitoramento das temperaturas, taxa de condensação, química do condensado e taxas de corrosão por perda de massa e eletroquímica.
- ✓ Compreender melhor o fenômeno de *Top of Line Corrosion* através dos dados obtidos com o uso da célula especialmente projetada, principalmente superando o desafio de obter medidas eletroquímicas e monitorar a corrosão instantaneamente na posição de topo devido ao pequeno volume de condensado.
- ✓ Correlacionar e compreender os diferentes parâmetros que regem o fenômeno de *Top of Line Corrosion*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão na geratriz superior do duto

O transporte de fluidos em tubos é um passo crítico na produção de óleos e gás natural. Quando o fluido vem diretamente do poço, geralmente é multifásico e não processado, sendo geralmente uma mistura de óleo, sólidos, gás e água. A presença de água leva a consideráveis problemas de corrosão na parede interna da tubulação, em geral quando estão presentes contaminantes como CO₂, H₂S, ácidos orgânicos, entre outros. Entretanto, a retirada total da água se torna economicamente inviável.

A corrosão na geratriz superior do duto ou *Top of Line Corrosion - TLC* ocorre principalmente em regime de escoamento estratificado, sob altos gradientes de temperatura, quando água corrosiva condensa na parte superior interna do duto, chamada daqui por diante de topo da linha. A situação é agravada pelo fato de que os inibidores de corrosão utilizados tradicionalmente na parte inferior da linha não conseguem alcançar o topo, tornando este tipo de corrosão de difícil mitigação (OJIFINNI e LI, 2011).

Segundo Gunaltun, Supriyam e Achmad (1999), um gasoduto que se encontra em regime de fluxo estratificado pode ser dividido, do ponto de vista da corrosão, em três partes (Figura 1):

- ✓ Corrosão de fundo (*Bottom of Line Corrosion – BLC*) - acontece entre a posição de 1 e 11 horas onde a taxa de corrosão usualmente é reduzida pelo uso de inibidores de corrosão;
- ✓ Corrosão na parede lateral do duto (*Sidewall of the Line*) – ocorre entre as posições 9 e 11 horas e entre 1 e 3 horas nas laterais da tubulação e é marcada por corrosão uniforme predominante, mas o uso de inibidor de corrosão já não é tão eficaz devido a intermitência de molhabilidade na superfície;
- ✓ Corrosão de topo (*Top of Line Corrosion –TLC*) - ocorre entre as posições de 11:00 e 1:00 hora. onde pode ocorrer a formação de um filme protetor de carbonato de ferro (em ambientes contendo CO₂), porém existe a possibilidade de ocorrer severa corrosão localizada. Neste caso, os inibidores de corrosão comuns normalmente não são eficazes.

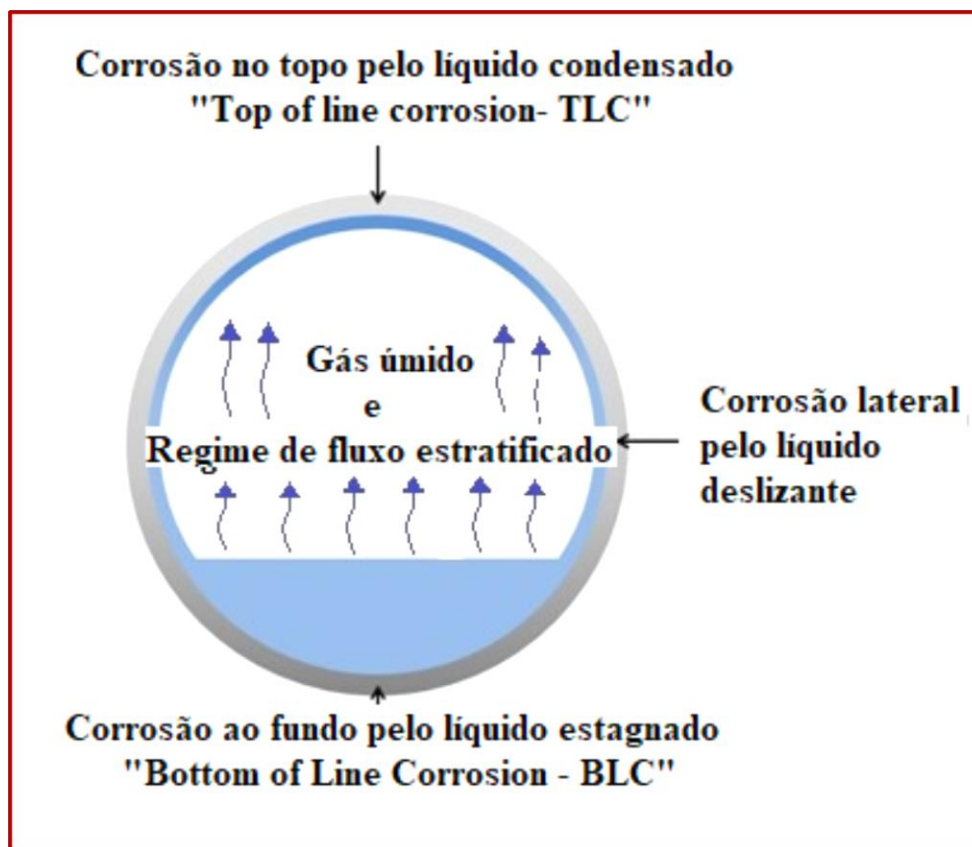


Figura 1: Representação esquemática dos tipos de corrosão em gasodutos figura adaptada a partir de CARVALHO et al. (2019).

3.1.1 Definição

A corrosão na geratriz superior interna do duto ou *Top of Line Corrosion - TLC* é um tipo de corrosão que pode ser encontrado na parte interna do duto, na geratriz superior (posição 12 horas), e normalmente ocorre quando existe uma diferença de temperatura entre o ambiente interno e o ambiente externo da tubulação, fazendo com que as substâncias que se encontram na fase vapor (CO_2 , ácido acético, H_2O , metaelilenoglicol - MEG e etanol) condensem na parede interna do duto (Figura 1). Em geral os ambientes favoráveis para que a corrosão de topo ocorra são locais onde pode haver um resfriamento externo da tubulação, como por exemplo, na passagem de dutos, que não apresentam revestimentos adequados ou aquecimento externo através de rios, fundo do mar ou em ambientes com ar muito frio associado a temperaturas relativamente altas do gás encontradas nos primeiros quilômetros do duto (NYBORG e DUGSTAD, 2007).

3.1.2 Casos de *Top of Line Corrosion*

O fenômeno de TLC não é considerado durante os projetos o quanto deveria ser. Em consequência disso, muitos acidentes têm ocorrido principalmente em condições *offshore*; mas também em alguns casos acontecem em condições *onshore*. Os casos relatados até o momento ocorreram exclusivamente em regimes de escoamento estratificado, com baixa velocidade de fluxo do gás e alta taxa de condensação, assim como a presença de ácidos orgânicos parecem ser parâmetros decisivos no ambiente de TLC (LARREY e GUNALTUN, 2000, POTS e HENDRIKSEN, 2000; VITSE et al., 2002; VITSE et al., 2003; SUN e NESIC, 2004; MENDEZ et al., 2005; HINKSON et al. 2008).

3.1.2.1 Campo Lacq França (1960)

Gunaltun, Supriyam e Achmad (1999) apud Estavoyer (1981) descreveram o primeiro caso de TLC. De acordo com os autores, o caso aconteceu em 1960, quando uma corrosão localizada severa foi detectada num sistema de transporte de gás azedo no campo Lacq na França. Os autores descreveram o perfil de corrosão como “pites com cantos vivos que se juntam para formar grandes áreas de corrosão”. A penetração dos pites foi em torno de 5mm /ano. Uma revisão das análises indicou que a corrosão ocorreu em linhas com baixas velocidades do gás (menores que 3 m/s) e regime de fluxo estratificado. Nenhuma corrosão foi encontrada em linhas com fluxo anular ou com altas velocidades do gás. A parte inferior da tubulação, protegida pelo inibidor efluente, não foi corroída.

3.1.2.2 Campos Crossfield no Canadá

O segundo caso foi publicado por Bich e Szklarz (1988) e ocorreu nas linhas dos campos Crossfield, em linhas com regime de fluxo estratificado e baixa velocidade de fluxo, especialmente nas descidas. A taxa de corrosão nas seções ascendentes foi da mesma ordem de magnitude das taxas de corrosão da parte inferior da tubulação e estavam em torno de oito vezes mais baixas que as taxas nas seções descendentes. Os autores também mencionaram taxas de corrosão mais severas na presença de cloreto. Para altos valores da relação H_2S/CO_2 as taxas de corrosão encontradas foram baixas.

3.1.2.3 Campo Tunu

O campo de gas Tunu é situado no delta do rio Mahakam em Borneo. Algumas das plataformas desse poço são offshore. Segundo Gunaltun, Supriyam e Achmad (1999), a produção do campo Tunu começou em 1990 e depois de seis anos de serviço, duas das linhas de fluxo (chamadas de linha A e B) indicavam problemas graves de TLC internamente. Um inibidor de corrosão foi continuamente injetado em cada poço, no entanto, mesmo assim a corrosão ocorreu em três locais da linha A (Figura 2) e em dois locais em linha B (maiores detalhes sobre as condições de trabalho das linhas de gás citadas podem ser encontradas no artigo original).

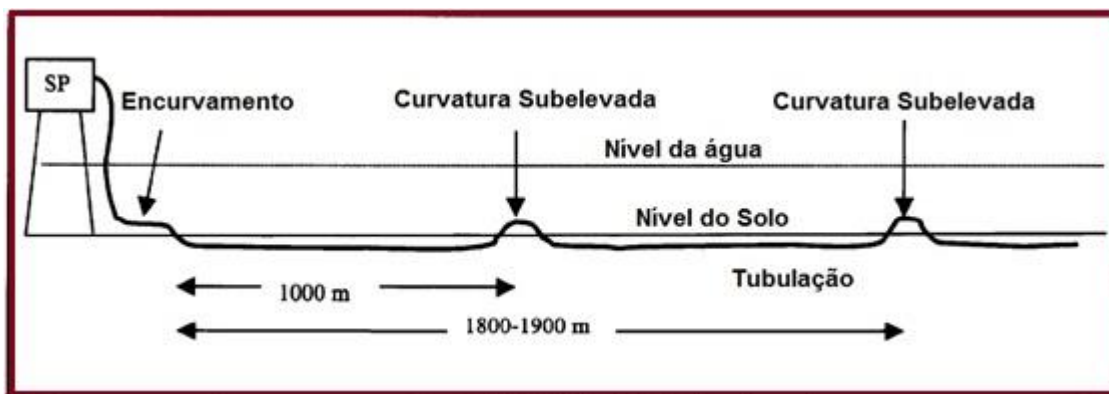


Figura 2: Curvatura subelevada na linha A. Figura adaptada a partir de Gunaltun, Supriyam e Achmad, (1999).

Estes pontos foram seções de tubo não enterradas no solo e posicionadas em cotovelos ou em curvas subelevadas sujeitas à refrigeração brusca e, conseqüentemente, à alta condensação da água. As curvas subelevadas tiveram um comportamento imprevisível no solo sob o rio Mahakam. Na verdade, o solo e a água do rio formaram uma lama densa, o que causou uma elevação vertical em vez de estabilizar o tubo durante a expansão da linha. Em alguns casos, houve erosão pelo solo carregado pela água do rio sob a linha. Na curva em cotovelo da linha a taxa de condensação foi estimada em torno de 0,4 -0,5 mL/h cm² e foi observado que 50% da superfície do tubo estavam em contato direto com a água do rio como pode ser visto no esquema da Figura 3.

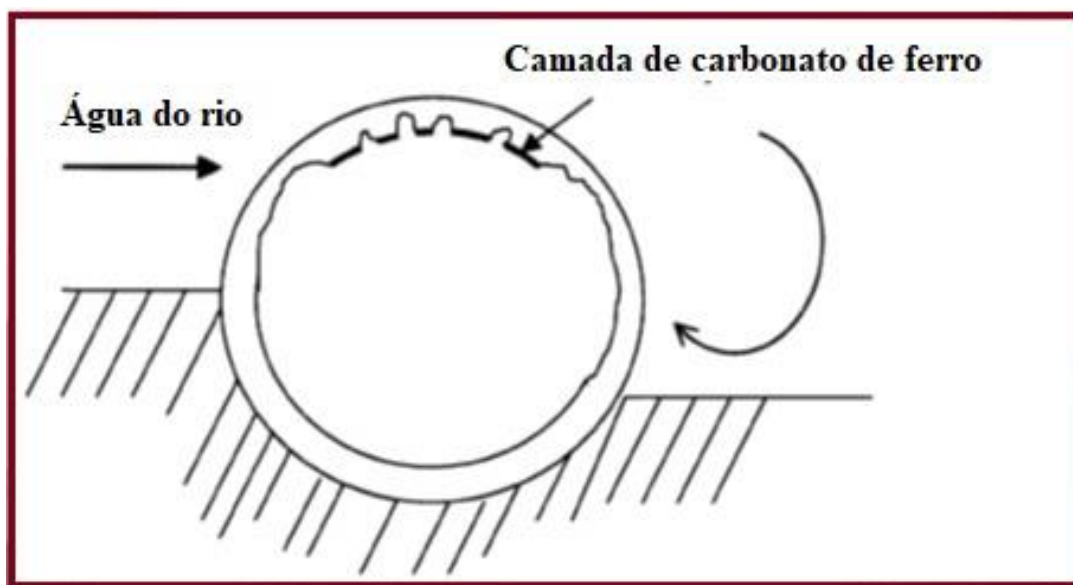


Figura 3: Diagrama da seção transversal da área corroída na linha A, figura adaptada a partir de Gunaltun, Supriyam e Achmad, (1999).

A quantidade de íons de ferro contido foi entre 80 e 100 1g/L, sendo assim, era esperada alguma proteção por precipitação de filme de Fe_2CO_3 com taxas de corrosão em torno de 0,5 mm/ano, assumindo que haveria algum controle através da saturação da água pelo ferro e precipitação do carbonato de ferro. Entretanto, a taxa de corrosão nas curvas foi de 1,3 mm/ano (na zona 1, localizada à distância máxima de 100 metros do ponto de extração) e em torno de 1,5 mm/ano (na zona 2, situada entre 980 até 1270 metros do ponto de extração) da linha A. Esses valores foram muito superiores aos previstos, pelo estudo realizado por Olsen e Dugstad (1991), que deveriam ser menores que 0,2 mm/ano para temperaturas em torno de 80°C (GUNALTUN, SUPRIYAM, ACHMAD, 1999).

A extensão em comprimento da tubulação corroída variou entre 10 e 100 metros. A temperatura do rio era de aproximadamente 25°C e a velocidade da água estava entre 1,5 a 2 m/s. Cupons de corrosão e sondas de resistência elétrica, instalados no final da linha, indicaram baixa taxa de corrosão (0,02 a 0,05 mm/ano). Porém, investigações posteriores mostraram corrosão localizada nos locais onde os tubos entravam em contato direto com a água do rio (Figura 3). O mecanismo de corrosão encontrado linha B, assim como na linha A, foi do tipo TLC. Não houve corrosão externa onde a tubulação era protegida pelo isolamento de concreto. Entretanto, a presença do revestimento de concreto não foi suficiente para prevenir a condensação da água internamente e

novamente, a condensação da água causou TLC (GUNALTUN, SUPRIYAM, ACHMAD, 1999).

3.1.2.4 Campo do Golfo da Tailândia

Um caso de TLC num campo de gás *offshore* do Golfo da Tailândia foi reportado por Gunaltun et al. (2010) b. O campo de gás operava desde 1992 e três vazamentos foram detectados em duas tubulações no ano de 2008. As condições de operação estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições típicas de operação adaptada de Gunaltun et al., (2010).

CO₂	20 até 33%
H₂S	< 20 ppm
Temperatura interna no tubo	80 até 105° C
Pressão interna no tubo	35 -40 bars
Taxa de Produção de Gás	28 - 80 MMscf/d (0,8 – 2.27 MMscm/d)
Taxa de produção de Condensado	200 – 900 bbls/d (32 – 143 m³/d)
Taxa de Produção de Água	1400 – 1800 bbls/d (80 – 286 m³/d)

O primeiro vazamento, em uma das linhas (linha A) ocorreu próximo ao flange submerso que conectava o *riser* à curva. Não havia revestimento no local. Dois outros vazamentos ocorreram em outra linha (linha B), próximos aos anodos de proteção anticorrosiva, onde o revestimento teria sido substituído por uma camada de epoxi após a instalação dos anodos.

A resistência à corrosão do material do flange poderia ser maior que a do material do tubo, como pode ser visto na Figura 4. Logo, a falha aconteceu ao lado da solda na tubulação, independente da direção do fluxo. É importante salientar que a taxa de TLC depende não apenas da temperatura, taxa de condensação e teores de ácido orgânico, mas também da composição do aço (semelhante aos processos de corrosão por CO₂).

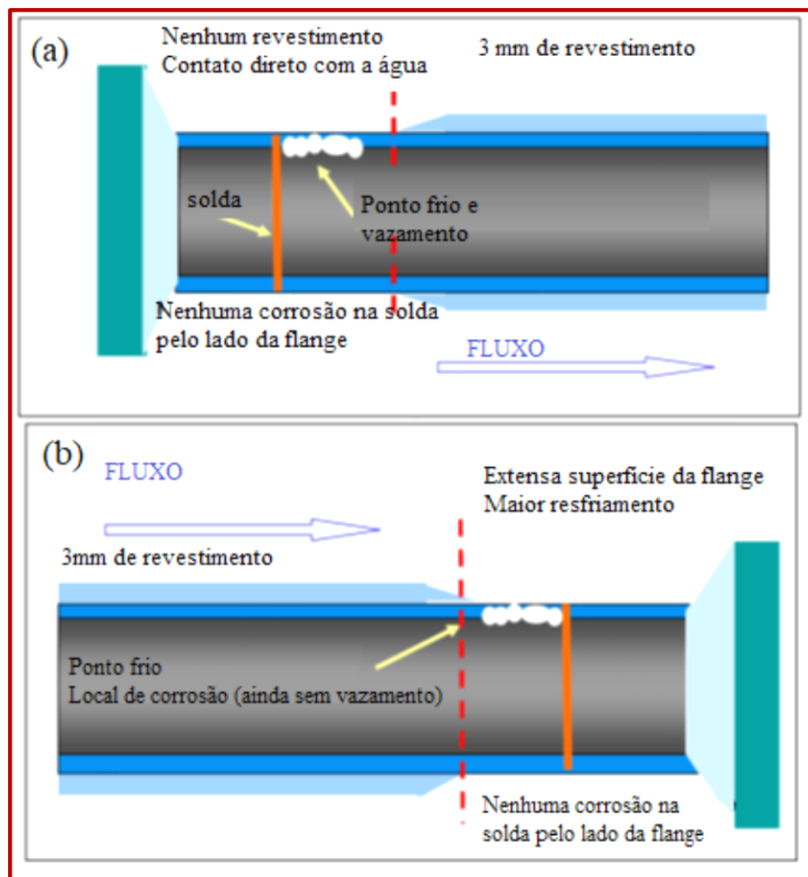


Figura 4: Ponto frio e corrosão em área não recoberta de flange conectado (a) ao riser e (b) da tubulação da linha A, figura adaptada a partir de Gunaltun et al., (2010b).

Os produtos de corrosão que permaneceram acumulados, onde houve maior intensidade de corrosão, foram relacionados à baixa taxa de condensação nesses locais (suficientemente alta para causar o vazamento, mas não para carrear produtos de corrosão a parte inferior interna da tubulação, como pode ser visto na Figura 5).



Figura 5: Área corroída em torno do vazamento próximo ao flange, figura adaptada a partir de Gunaltun et al., (2010b).

As análises confirmaram que a falha não foi relacionada a nenhum parâmetro metalúrgico do flange ou solda na tubulação. A principal causa foi TLC (localizada). Nesses casos, a corrosão ocorre em pequenas áreas da superfície onde ocorrem altas taxas de condensação localizadas (corrosão em pontos frios ou *cold spots*). A corrosão em pontos frios é bastante severa, pois é muito localizada e penetrante. Para esse caso de TLC, a corrosão tolerada em torno das áreas do vazamento não foi atingida.

3.2 Principais parâmetros que afetam TLC

Top of line corrosion é um problema que ocorre em linha transporte de gás úmido com temperaturas internas relativamente altas, que geralmente acontece nos primeiros quilômetros da tubulação de extração do gás, onde o gás é extraído em altíssimas temperaturas, e condensa rapidamente quando a tubulação entra em contato com temperaturas menores no ambiente externo (NYBORG e DUGSTAD, 2007).

Os principais fatores que influenciam a corrosão na geratriz superior da linha ou *Top of Line Corrosion* são:

- ✓ Taxa de condensação
- ✓ Gradiente de temperatura
- ✓ Regime de fluxo
- ✓ Ambiente Químico: Concentração de ácidos orgânicos (ex: ácido acético); pressão parcial de CO₂; pH; presença de inibidores de hidrato (ex: MEG), presença de hidrocarbonetos; teor de H₂S; etc.

A seguir serão apresentados mais detalhes sobre cada um desses aspectos que influenciam o fenômeno de TLC.

3.2.1 Taxa de Condensação

Todos os aspectos mencionados anteriormente influenciam complexamente o fenômeno de TLC, porém em geral, pode-se dizer que TLC é governado pela taxa de condensação. Acredita-se que a taxa de condensação seja um dos parâmetros que mais afeta TLC, pois dependendo da sua magnitude, poderá reduzir ou até mesmo remover a formação de produtos de corrosão na superfície causando severo aumento nas taxas de corrosão. Um importante ponto a ser destacado, é que a taxa de condensação é influenciada por todos os outros parâmetros citados. Logo, ao avaliar os outros parâmetros individualmente, não podemos deixar de considerar sua sinergia com a taxa de condensação. Devido à falha dos modelos empíricos aplicados para previsões de taxa corrosão em campo, Gunaltun, Supriyam e Achmad (1999) perceberam a necessidade de prever a taxa de condensação crítica em vez de somente a taxa de corrosão, porém não sugeriram como. Baseados em estudo caso de falha devida à TLC, Larrey e Gunaltun (2000) sugeriram que a corrosão poderá se tornar problemática para valores de taxa de condensação entre 0,15 to 0,25 ml/m²s, os quais ficaram conhecidos como valores de taxa de condensação crítica, calculados para concentrações de ácido acético, entre 300 até 2000 ppm (típicas no ambiente de TLC).

O condensado que possui baixo pH pode tornar-se rapidamente saturado ou supersaturado pelos produtos de corrosão, causando um aumento de pH e possibilitando a formação de filme de carbonato de ferro. Logo, a taxa de TLC seria então dependente da taxa de condensação e da quantidade de ferro que poderá ser dissolvido no líquido condensado. Teoricamente, a taxa de corrosão aumenta significativamente quando a taxa

de condensação atinge um determinado patamar. Consequentemente, o nível de saturação dos produtos de corrosão no condensado controlará a TLC. Ou melhor, se a taxa de condensação é alta o bastante para prevenir a saturação do condensado, a taxa de corrosão dependerá da corrosividade da fase líquida. Se a taxa de condensação é baixa, a supersaturação poderá ocorrer, e assim levar à formação de filme de carbonato de ferro que poderá ser protetor em altas temperaturas (NYBORG e DUGSTAD, 2007).

Singer et al. (2009) acompanharam o efeito da taxa de condensação numa faixa entre 0,03 e 1 mL/m²/s e verificaram que a taxa de corrosão aumenta suavemente com o aumento da taxa de condensação inicialmente. Entretanto, a taxa de condensação não demonstrou ter grande influência na taxa de corrosão final em TLC nesse estudo. Sua maior influência foi percebida no aparecimento de corrosão localizada e na sua extensão.

3.2.2 Gradiente de temperatura

Olsen e Dugstad (1991) identificaram a competição entre a taxa de condensação e cinética de formação de filmes de Fe₂CO₃. A temperatura do gás foi considerada aqui, como determinante para formação de uma película protetora ou não. Os resultados experimentais mostraram que a película de carbonato de ferro formada era muito protetora em temperaturas superiores à 70 °C e com baixa taxa de condensação. Nessa condição, os autores identificaram que a baixa taxa de condensação não era suficiente para remover os íons de ferro produzidos e evitar a supersaturação do condensado. Então propuseram que existe uma taxa de condensação crítica, abaixo da qual o carbonato de ferro poderia precipitar devido à sua alta saturação.

Chen et al., (2011) investigaram a influência da temperatura do gás e do filme de condensado em TLC para o aço API 5L X65, em alta pressão e alta temperatura. Para os testes foi usada a autoclave que será apresentada posteriormente (Figura 9) e que foi projetada para simular a condensação da água em ambientes de transporte de gás úmido. Seus experimentos foram conduzidos em diferentes temperaturas de gás (entre 40 até 80° C) e diferentes gradientes entre o gás e a parede interna da tubulação. A taxa de corrosão aumentou com o aumento da temperatura do gás. Em faixas de temperatura relativamente baixas, a corrosão foi influenciada pela taxa de condensação e a temperatura do filme de condensado. Em temperaturas altas, a formação de filme de Fe₂CO₃ como produto de corrosão tornou-se um fator importante e passou a controlar o processo de corrosão. Quando o gradiente de temperatura aumenta a taxa de corrosão torna-se maior devido ao

incremento na espessura do filme de líquido que molha a superfície e pelo aumento da taxa de condensação. Entretanto, quando a temperatura do gás também é alta, um filme de Fe_2CO_3 como produto de corrosão pode precipitar e proteger a superfície do metal (GULBRANDSEN e MORAD, 1998; POTS e HENDRIKSEN, 2000; VITSE, 2002; VITSE et al, 2002; GUNALTUN et al. 2002; VITSE et al., 2003; NESIC e LEE, 2003).

Sun e Nesic (2004) através de uma investigação focada em verificar a corrosão localizada em tubulação de aço carbono para transporte de gás úmido, verificaram que a temperatura afeta a formação do filme como produto de corrosão da seguinte maneira:

- ✓ Em baixas temperaturas (40°C) nenhuma corrosão localizada ocorre e não é verificada formação de filme de carbonato de ferro como produto de corrosão.
- ✓ Em altas temperaturas (90°C), o filme de corrosão poderá variar significativamente, de completamente protetor onde não acontece corrosão localizada, até a formação de um filme parcialmente protetor, onde se observa ataque localizado.

Singer et al. (2009) perceberam que ao avaliar temperaturas na faixa de 40°C até 85°C em TLC, a taxa de corrosão inicial era baixa para as baixas temperaturas. Com a temperatura do gás em 40°C, a taxa de corrosão generalizada permanece baixa durante todo o tempo do ensaio. Assim, quando a temperatura aumenta, o filme de FeCO_3 torna-se cada vez mais espesso e protetor. Nesse estudo a corrosão localizada ocorreu apenas para temperatura de 70°C.

TLC em tubulação de gás úmido de grandes diâmetros em ambientes de serviço doce (CO_2) também tem sido relatada como problema na indústria de óleo e gás. Um bom entendimento dos efeitos dos parâmetros ambientais é importante para prever e gerenciar os fenômenos de corrosão. Diante disso, Ojifinni and Li (2011) conduziram um estudo paramétrico para determinar a importância relativa da temperatura, taxa de condensação e pressão parcial de CO_2 em TLC. Os resultados experimentais demonstraram dois parâmetros principais dentre as 3 variáveis abordadas. A taxa de condensação e a temperatura do líquido/superfície foram considerados os fatores mais importantes que afetavam a corrosão. Assim, a pressão parcial foi considerada um fator secundário. Foi observado que quando a temperatura aumenta, a taxa de corrosão diminui, se houver formação de filme de carbonato. Por outro lado, um incremento na taxa de condensação irá causar um aumento na taxa de corrosão.

Os resultados experimentais de Ojifinni e Li (2011) mostraram que tanto para alta quanto para baixa temperatura do gás, existe uma competição entre o processo corrosivo e a precipitação de camadas protetoras. Em relação à TLC é difícil entender como o gradiente de temperatura afeta a corrosão sem mencionar a taxa de condensação, porque seus efeitos estão completamente correlacionados. Nesses estudos, foi possível identificar que a taxa de condensação exerceu uma influência mais marcante que a temperatura, concluindo-se que:

- ✓ Para baixa temperatura e baixa taxa de condensação a corrosão geral é baixa. Devido à baixa taxa de condensação que causa baixa taxa de corrosão, apesar de não ser mitigada pelo filme não protetor que eventualmente pode ser formado em baixa temperatura.
- ✓ Em baixa temperatura e alta taxa de condensação, a corrosão geral é muito alta. Alta taxa de condensação promove alta taxa de corrosão não mitigada pela camada de carbonato de ferro que pode se formar em baixas temperaturas.
- ✓ Em alta temperatura e baixa taxa de condensação, a taxa de corrosão é muito baixa. Por causa do efeito combinado entre a baixa taxa de condensação que promove pouca corrosão, associada à formação de camada protetora de carbonato de ferro em alta temperatura.
- ✓ Em alta temperatura e alta taxa de condensação, a corrosão também é alta. Devido à alta corrosão promovida pela alta taxa de condensação, a qual pode não ser efetivamente evitada por uma possível formação de camada protetora em alta temperatura.

3.2.3 Regime de Fluxo e Velocidade do Gás

O fenômeno de TLC ocorre geralmente em linhas de transporte de gás úmido que operam em regime de fluxo estratificado com baixas velocidades de escoamento (GUNALTUN, SUPRYIAN e ACHMAD, 1999; LARREY e GUNALTUN, 2000; GUNALTUN et al. 2010b).

A velocidade do gás influencia diretamente a taxa de condensação, que por sua vez afeta a taxa de corrosão devido à transferência de massa entre a região do líquido condensado, o gás e a superfície do metal (VITSE et al. 2002, VITSE et al. 2003).

Com respeito à influência da velocidade do gás em TLC, Olsen e Dugstad (1991) observaram que o aumento da velocidade de gás aumenta, tanto a taxa de corrosão

quanto a taxa de condensação, porém nenhuma correlação entre a taxa de corrosão e os parâmetros estudados foi proposta. Além disso, seus resultados experimentais usando um sistema de fluxo de gás de pequena escala (com diâmetro interno de 16 mm), foram questionáveis devido ao padrão de condensação encontrado experimentalmente ser totalmente diferente quando comparado ao padrão de condensação das linhas de transporte de gás reais (tipicamente com 300 - 1000 mm de diâmetro).

Singer et al. (2009) estudaram sistematicamente os 5 parâmetros considerados principais em TLC. Concernente à velocidade do gás, foi verificado que até 5 m/s o regime de fluxo é claramente estratificado e o regime de condensação é de gota estagnada. Para velocidades entre 10 e 15 m/s o regime de fluxo mudava gradualmente de estratificado para anular. Nesse estudo a velocidade do gás não evidenciou impacto na corrosão localizada.

3.2.4 Ambiente Químico

3.2.4.1 Ácidos Orgânicos

O efeito dos ácidos orgânicos tem sido estudado por diversos autores (HALVORSEN e ANDERSEN, 2003; SINGER, NESIC e GUNALTUN, 2004; MENDEZ et al. 2005, ANDERSEN et al. 2007).

Hedges e McVeigh (1999) testaram o efeito da presença de HAc na corrosão em ambiente de CO₂ para temperatura de 60°C (0,8 bar de CO₂, 3% NaCl e água de formação sintética). Foi observado que a taxa de corrosão aumenta com o aumento da concentração de HAc. Não houve ajuste de pH ou reabastecimento da solução durante o experimento, o que pode ter causado a diminuição da taxa de corrosão com a depleção de HAc durante o teste. Em seguida, a taxa de corrosão aumentava novamente ao adicionar mais HAc no sistema. Consequentemente, foi percebido que ao adicionar Ac⁻ ao sistema aumentam-se as taxas de corrosão, mesmo quando o pH também aumentou. Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que alguma quantidade de Ac⁻ é convertida em HAc pela acidez causada na presença de CO₂.

Crolet, Thevenot e Dugstad (1999) estudaram o efeito da presença de HAc na dissolução anódica do aço em ambiente com CO₂ e N₂ (na temperatura ambiente, 1 bar de CO₂ e solução salina de 0,2 M NaClO₄). Foi concluído que parte da reação anódica foi inibida pela presença de HAc devido à alteração no potencial de corrosão para valores

mais positivos. Foram encontradas taxas de corrosão um pouco menores devido à suave inibição para teores acima de 180 ppm de HAc.

Os ácidos orgânicos podem condensar juntamente com a água e em casos de altos gradientes de temperatura, a quantidade de ácidos orgânicos na parte superior interna da tubulação (geratriz superior da linha) é mais alta que na parte inferior, portanto, altas concentrações de ácidos orgânicos (~250-3000 ppm HAc) podem estar presentes nesse local. Foi demonstrado experimentalmente, que a corrosão é severamente afetada pela presença de ácidos orgânicos nessa faixa de concentração (SINGER, NESIC e GUNALTUN, 2004; LARREY e GUNALTUN, 2000; MENDEZ et al. 2005; GUNALTUN e BELGAZI, 2001).

Gubraldsen e Bilkova (2006) também estabeleceram que HAc ou Ac^- devem inibir a reação anódica, em particular na temperatura ambiente, diminuindo a corrosão geral. Foram realizados testes do aço API 5L X65 em solução salina de 0,3% de NaCl saturado com CO_2 com e sem HAc. O resultado desse mostrou que a adição de 200 ppm de HAc diminui a taxa de corrosão de 4mm/ano para 1,5 - 2 mm/ano e que o potencial de corrosão aumentou de - 0,67 para - 0,60 mV. Entretanto, a adição de HAc mudou a corrosão de generalizada para localizada com pites de corrosão profundos na superfície exposta.

A presença de ácido acético no gás aumenta consideravelmente a taxa de TLC, pois aumenta o limite de solubilidade do ferro no condensado, retardando a formação de filmes de corrosão, que podem proteger a superfície e amenizar o processo corrosivo. Logo, a ausência de inibidores de corrosão e a presença de altas concentrações de ácidos orgânicos na geratriz superior torna improvável a formação dos filmes protetores o que torna o fenômeno de TLC bastante agressivo (LARREY e GUNALTUN, 2000; NYBORG, 2010).

Andersen et al. (2007) avaliaram a influência da taxa de condensação e da presença de ácido acético em TLC. Esse estudo objetivou identificar a taxa de condensação, o isolamento térmico adequado e simular a concentração de ácido acético encontrada na água condensada. As condições avaliadas foram, temperaturas de 30°, 65° e 80°C, P_{CO_2} = 0,9 - 1,1 bar, taxa de condensação entre 0,0006 até 0,41 mL/m²s e concentração de ácido acético de 0 até 6 mM (encontrada através de simulação computacional). Esse experimento foi conduzido de forma peculiar, inserindo 2 sondas submersas numa linha de fluxo multifásico (Ormen Langen) a 850 m de profundidade

(local onde as temperaturas estavam entre -2° e -1°C). A temperatura do gás internamente era de 80°C e a água de produção geralmente continha ácido acético e outros ácidos orgânicos. A combinação dos fatores, alta temperatura do gás e temperatura sub zero da água do mar e a presença de ácidos orgânicos no gás implicou em TLC. Como resultado desse experimento algumas considerações foram feitas:

- ✓ Foi constatado que limitar a taxa de condensação e a concentração de ácidos orgânicos pode controlar a taxa de TLC. Para atingir isso nas linhas de transporte de gás, sugeriu-se um isolamento térmico com coeficiente de transferência de calor máximo de $40\text{ W (m}^2\text{K)}$, juntamente com a limitação dos teores de ácido acético em até 4 mM para água condensada do topo da linha.
- ✓ Quando a taxa de condensação é baixa, os produtos de corrosão acumulam rapidamente na água condensada e o pH aumenta até a água atingir o limite de saturação em íons de ferro e formar FeCO_3 , permitindo assim a formação de filme protetor. Logo, supõe-se ser possível controlar a taxa de TLC pelo equilíbrio entre o crescimento do filme protetor e o transporte dos produtos de corrosão na superfície.
- ✓ A solubilidade do ferro depende da concentração de ácido acético, pois altos teores de ácido acético elevam o limite de solubilidade do ferro na água.

Singer et al. (2009) estudaram sistematicamente os efeitos dos vários parâmetros que afetam TLC. Nesse trabalho, foi avaliado uma faixa de 20 até 1000 ppm de ácido acético e verificou-se que a presença do ácido acético aumenta a taxa de corrosão por TLC, dependendo das quantidades presentes. Em valores de 100 ppm a influência não é significativa, sendo bem mais forte para 1000 ppm e provocando corrosão localizada em presença de CO_2 .

Dugstad (2014) investigou a influência da reposição dos ácidos orgânicos (acético e fórmico) consumido no processo corrosivo na presença de monoetilenoglicol - MEG. A metodologia experimental utilizada no seu trabalho foi aplicada num pequeno sistema de fluxo com três seções de teste de 1,8 m de comprimento cada e tubulação 5mm de diâmetro interno. O experimento usou a temperatura de 70°C com alta taxa de condensação ($1800\text{ mL/m}^2\text{h}$), injeção de ácido acético em taxa de 17 mL/h a cada 3 horas de tempo de retenção na tubulação de teste. A pressão parcial de CO_2 foi de $0,105\text{ Mpa}$ subtraída dos valores da pressão de MEG e da pressão de vapor de água. Foi observado

que não foi formado filme de corrosão em testes com 80 % em massa de MEG e com fator de saturação menor que 1. Parte da superfície do aço testado foi coberta com filme para 40% em massa de MEG enquanto a cobertura pelo filme foi de 100% em ensaios com HAc sem MEG e HCOOH. Entretanto pequenos cristais de FeCO_3 foram encontrados nos ensaios com HCOOH, diferenças não óbvias foram encontradas na morfologia do filme com respeito aos testes com HAc comparando com HCOOH.

Observou-se também que quando o ácido orgânico é consumido no processo de corrosão, um novo ácido se dissolve no condensado e aumenta a taxa de corrosão. Os testes mostraram que a taxa de reposição foi dependente do fluxo e que a quantidade de ácido absorvida pode contribuir significativamente na taxa de corrosão geral. Assumiu-se que a absorção de ácido fórmico dissolvido no condensado como sendo independente da taxa de condensação, enquanto que a concentração de ácido orgânico não dissociado é baixa e constante. A contribuição proporcional da taxa de reposição torna-se maior quando a taxa de condensação é baixa (DUGSTAD, 2014).

3.2.4.2 Pressão parcial de CO_2

Como o dióxido de carbono dissolve-se no líquido condensado no topo, ele torna-se responsável pela corrosividade do filme de líquido que molha a superfície interna superior da tubulação. Consequentemente, um aumento na pressão parcial de CO_2 deverá aumentar também a taxa de corrosão. Diversos autores, como Vitse (2002), Vitse, Gunaltun et al. (2002), Vitse, Nešić e Lee, (2003), desenvolveram estudos no sentido de entender e modelar TLC. Nesses modelos o papel da pressão parcial de CO_2 foi evidenciado e pode-se inferir que:

- ✓ A pressão parcial de CO_2 mostrou pouca influência na taxa de corrosão em baixa temperatura ($<50^\circ\text{C}$) e com alta taxa de condensação, e também em alta temperatura (90°C) e baixa taxa de condensação.
- ✓ Para alta temperatura e alta taxa de condensação, a influência é mais significativa. Isso acontece porque em baixa taxa de condensação torna-se mais fácil saturar o líquido condensado na parte superior interna da tubulação com produtos de corrosão (íons de ferro originalmente do metal dissolvido) aumentando o pH e diminuindo a cinética de reação da corrosão por CO_2 . Como em altas taxas de condensação, a saturação do líquido condensado torna-se mais difícil e o pH será mais sensível a pressão parcial de CO_2 .

No estudo realizado por Sun e Nesic (2004) foram verificados diversos efeitos da pressão parcial de CO₂ em relação à formação de filme de corrosão:

- ✓ Em condições onde não há formação de película protetora, a taxa de corrosão é uniforme aumenta com o aumento da pressão parcial de CO₂.
- ✓ Na presença de formação total de filme protetor, a taxa de corrosão não respondeu a variação da pressão parcial de CO₂ para um grande intervalo de condições avaliado.
- ✓ Com formação parcial filme, o aumento na pressão parcial de CO₂ deverá facilitar a formação de filmes cada vez mais protetores, e assim, resultar em ataque menos localizado, tanto em magnitude quanto em densidade de pites de corrosão.

Singer et al. (2013) conduziram um estudo paramétrico no sentido de entender melhor e modelar a corrosão localizada em fenômenos de TLC. O estudo foi realizado nas seguintes condições: temperatura do gás (T_g) de 70°C, pressão total (P_{total}) de 3bar, taxa de condensação (WCR) de 0,25mL/m²/s, velocidade do gás (V_g) de 5m/s, quantidade de ácido acético (HAc) de 0 ppm, tempo de ensaio de 21 dias. Nesse trabalho foi verificado que:

- ✓ Para baixas pressões de CO₂ (0,13 bar) não é formado filme protetor e ocorre baixa taxa de corrosão (0,4mm/ano).
- ✓ Para pressões de CO₂ médias (2 bar) forma-se um filme protetor de FeCO₃ e a tendência ao ataque por corrosão decai com o tempo. Nessa condição foi observada a quebra do filme, o qual não ofereceu adequada proteção a corrosão, observando-se ataque localizado em áreas preferenciais.
- ✓ Para altas pressões de CO₂ (7 bar) foi formada uma densa e protetora camada de FeCO₃, o ataque localizado é inicialmente mais agressivo e decai com o tempo até atingir 0,3 mm/ano.

3.2.4.3 pH

Sun e Nesic (2004) executaram um extensivo trabalho para verificar, tanto experimentalmente como teoricamente, a corrosão localizada por CO₂ em linhas de transporte de gás úmido. Foi utilizado um sistema tubular de fluxo de gás de grande escala (com 100 mm de diâmetro interno e 40 m de comprimento) para verificar corrosão no topo e na parte inferior do tubo quando em condições de fluxo anular e fluxo estratificado.

A análise do pH foi essencial no estudo da corrosão localizada. Foi observado que, no pH de 6,2 ou superior a corrosão era inibida, enquanto para faixa de 4,5 < pH < 6,0 poderia acontecer ataque localizado.

Outro fator também destacado por Sun e Nesic (2004), foi que a supersaturação da solução, assim como a espessura das camadas de filme precipitado pode ser usada como um indicativo da tendência a corrosão localizada. Foi observado que a corrosão era localizada quando o ponto de saturação foi maior que 3. Sob as condições avaliadas, a tendência à formação de filme estava tipicamente entre 0,3 e 3. Certamente, o cálculo ou a medição do nível de supersaturação da solução é muito mais fácil e implica menos de erros, e, por conseguinte, recomenda-se usá-lo como um meio de prever o risco a corrosão localizada. O nível de supersaturação é encontrado pela seguinte equação:

$$SS = \frac{[Fe^{+2}][CO_3^{-2}]}{k_{sp}} \quad \text{Equação 3-1}$$

Onde , [Fe²⁺] representa a concentração de íons ferrosos de equilíbrio em mol/l, medida experimentalmente em cada teste; CO₃⁻² representa a concentração de equilíbrio de íon carbonato em mol/l, que foi determinada; K_{sp} é o produto da solubilidade do carbonato de ferro, que é a função da temperatura e da força iônica da solução. Maiores detalhes podem ser encontrados no texto original (SUN e NESIC, 2004).

3.2.4.4 Monoetileno glicol - MEG

Entre os anos de 2002 e 2007 foram publicados artigos considerando o efeito do ácido acético, MEG e controle de pH. O monoetileno glicol (MEG) é geralmente usado nas linhas de transporte de gás úmido para prevenir a formação de hidratos de gás que podem bloquear a tubulação. Também é conhecido que o glicol possui um forte efeito na corrosão por CO₂, particularmente por causa dos seus efeitos na solubilidade do CO₂ na fase líquida (SINGER NESIC e GUNALTUN, 2004, MENDEZ et al. 2005).

Oyevaar et al. (1989) mostraram que a solubilidade do CO₂ na mistura água/glicol diminui até atingir o valor limite de 60% em massa, assim como, a percentagem de glicol aumenta. Após esse valor, o nível de solubilidade aumenta fortemente. Considerando TLC, é importante perceber que a presença de glicol reduz a pressão parcial do vapor de água absorvido a partir do gás. A ação de secagem do glicol injetado irá reduzir o ponto de condensação do gás. Logo, é esperada uma redução na taxa de condensação na presença de misturas água/glicol.

Mendez et al. (2005) estudaram a influência dos diferentes parâmetros em TLC, como por exemplo, a presença de monoetilenoglicol (MEG) e o uso do controle do pH para mitigar corrosão. Dois conjuntos de experimentos foram conduzidos, um a 70°C, alta pressão parcial de CO₂, e taxa de condensação “crítica”; e outro a 80°C, baixa pressão de CO₂ e alta taxa de condensação. A quantidade de líquido condensado era coletada ao final de cada seção de teste. Através desse experimento, os autores concluíram que:

- ✓ A presença de HAc nas concentrações testadas (até 173 ppm na solução) não alterou a corrosão generalizada no em TLC. Devido à baixa concentração de HAc é possível que a quantidade de HAc livre (não dissociado) que atingiu a posição de topo no condensado seja insuficiente para alterar significativamente a taxa de TLC.
- ✓ A taxas de TLC medidas foram correlacionadas com as taxas de corrosão estimadas por De Waard, Lotz e Milliams (1991) como 10% da taxa de corrosão na parte inferior da linha (BOL). Acredita-se que o mecanismo de corrosão ainda seja controlado pela pressão parcial de CO₂ para as condições testadas nesse estudo.
- ✓ Nesse estudo a presença de MEG mostrou não ter efeito algum em TLC, pois a taxa de condensação permaneceu constante.
- ✓ Foi usado o controle de pH na solução para limitar o fornecimento de HAc no líquido condensado. Não houve nenhuma evidência contundente de pite/corrosão localizada que pudesse ser reportada nesse estudo devido ao curto tempo de exposição do ensaio.

3.2.4.5 Presença de Hidrocarbonetos

Até o momento, muitos artigos foram desenvolvidos usando ambientes livres de óleo, entretanto essa fase pode influenciar significativamente a taxa de corrosão (Pojtanabuntoeng, Singer e Nesic, 2011). No transporte de gás, frações de hidrocarbonetos leves podem condensar juntamente com o vapor de água. Logo, o condensado será composto de dois líquidos imiscíveis, um contendo água e outro contendo perfis de hidrocarbonetos com diferentes molhabilidades na superfície do metal ou diferentes influências sobre a composição da química da água condensada. Como o óleo não atua como eletrólito, espera-se que resulte em taxas de corrosão mais baixas, pois é sabido que o óleo bruto promove alguma proteção contra corrosão no aço. O grau de proteção varia com o tipo de hidrocarboneto e com a composição química, onde os óleos mais pesados geralmente proporcionam uma melhor proteção (LOTZ, U., VAN BODEGOM, L., OUWEHAND, C., 1991; SMART, 2001, TANG et al. 2007, POJTANABUNTOENG, SINGER e NESIC, 2011).

Pojtanabuntoeng et al. (2011) investigaram a influência dos hidrocarbonetos (n-heptano) em TLC. A molhabilidade de água e n-heptano foi determinada no aço carbono e foram conduzidos testes de corrosão sob a condensação do n-heptano e água. Os resultados mostraram que a água condensada tem uma maior afinidade pelo aço do que o n-heptano em todos os casos. Em um ambiente livre de óleo, a velocidade de corrosão aumenta com a taxa de condensação enquanto a presença de n-heptano proporciona certo grau de proteção na condição de condensação com duas fases presentes. Sob as condições testadas, quando a temperatura foi inferior a 30°C, carbonato de ferro foi formado para o sistema de condensação duplo (água + n-heptano), o que não ocorreu com a água pura, sugerindo diferença na química da água condensada para os dois sistemas.

3.2.4.6 Presença de H₂S

Nyborg, Dugstad e Martin (2009) estudaram os efeitos de traços de H₂S em TLC. Num experimento com alta pressão parcial de CO₂ (10 bar) e traços de H₂S (2 mbar) no gás foi observado que o ferro dissolvido pela corrosão precipitava como um filme de sulfeto de ferro poroso com espessura de 50-100 µm, o qual não oferecia boa proteção contra corrosão. Filmes de carbonato de ferro protetores foram formados próximos a superfície do metal. Isso indica que a presença de pequenas quantidades de H₂S pode

mudar o mecanismo de TLC consideravelmente comparando-se com condições puramente doces.

Pelo ponto de vista dos autores, as observações em baixos teores de H_2S não podem ser generalizadas para maiores concentrações de H_2S no gás. A medida da taxa de corrosão por TLC na presença de traços de H_2S foi maior que a estimada pelo modelo para situações puramente doces, sem H_2S . A taxa de corrosão também parece aumentar com a taxa de condensação para o caso da presença de traços de H_2S .

Svenningsen et al. (2013) estudaram o efeito de pequenas quantidades de ácido acético e H_2S na taxa de TLC. A metodologia experimental usada foi um sistema tubular de fluxo com 3 seções de 1,8 m de comprimento e 56 mm de diâmetro interno, resfriado por água através de serpentinas externas que envolviam a tubulação nas seções de teste. A taxa de condensação foi medida em coletores localizados no final de cada seção, aumentando ou diminuindo o gradiente de temperatura, pelo aumento ou diminuição do fluxo de água. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: temperatura (85°C), pressão parcial de CO_2 (10 bar), pressão parcial de H_2S (0,1mbar ou 1mbar), ácido acético 360 mg/kg^3 ou 3033 mg/kg^3 em solução) e tempo de exposição de 20,9 ou 23,9 dias.

Nesse estudo observou-se que:

- ✓ TLC aumentou com o aumento da taxa de condensação;
- ✓ TLC aumentou com o aumento dos teores de ácido acético e;
- ✓ Em alta temperatura o filme de carbonato de ferro foi preferencial ao de sulfeto de ferro.

Nesse experimento, ácido acético foi adicionado ao sistema até atingir 300 ppm de ácido acético livre na água condensada. A taxa de corrosão média foi obtida pelo ferro dissolvido no condensado e a quantidade remanescente de ferro no filme de corrosão. Os testes foram realizados durante 3 semanas e a taxa de corrosão para TLC foi próxima de 0,1 mm/ano. Um filme fino de carbonato de ferro foi formado próximo à superfície, provavelmente como resultado da depleção do sulfeto na água condensada próximo à superfície do metal. Algum sulfeto de ferro também foi encontrado como discretas partículas (Figura 6 e Figura 7). Em certos casos, o sulfeto de ferro esteve presente como uma camada de pequenas partículas alinhadas localizadas ao centro do filme de corrosão (setas vermelhas nas Figura 6 e Figura 7).

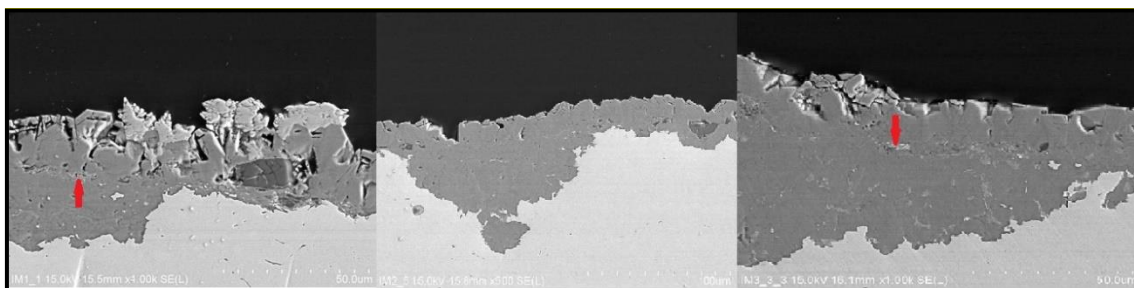


Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal da amostra, mostrando a presença de partículas de sulfeto indicadas pelas setas vermelhas, figura adaptada a partir de SVENNINGSSEN, G.; FOSS, M.; NYBORG, R. et al., (2013).

O principal efeito da pequena concentração de H_2S deve ser atuar como dissipador para os íons de ferro, não promovendo a dissolução de maiores quantidades de ferro no condensado e aumentando a taxa de corrosão por TLC com relação à condição puramente doce. Em situações com maiores concentrações de H_2S , essa depleção do sulfeto não é observada, e o mecanismo de TLC deve ser totalmente diverso.

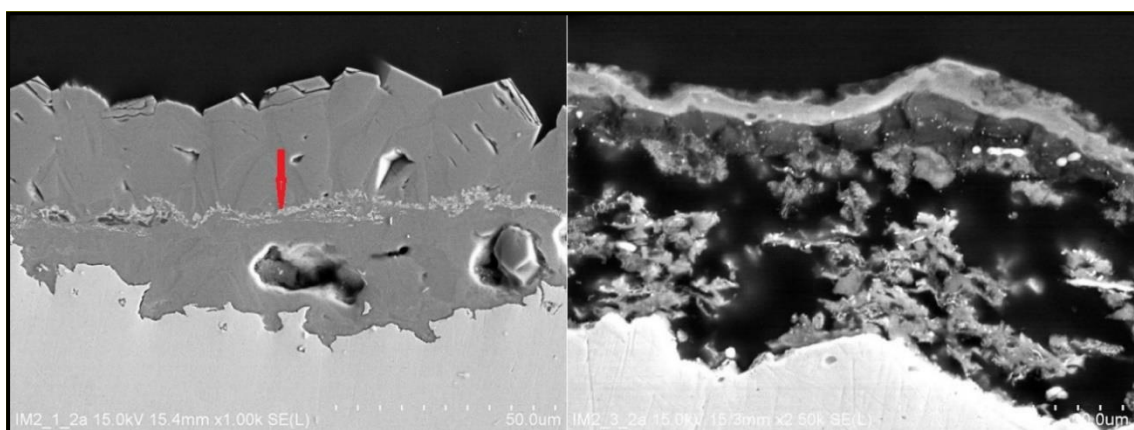


Figura 7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal da amostra, mostrando a presença de partículas de sulfeto indicadas pelas setas vermelhas, nas condições, figura adaptada a partir de SVENNINGSSEN, G.; FOSS, M.; NYBORG, R. et al., (2013).

3.3 Aparatos experimentais usados no estudo de TLC

Durante as últimas quatro décadas, diversos pesquisadores, (Gunaltun, Supriyatman e Achmad, 1999; Vitse, 2002; Gunaltun et al. 2010b; Jevremović et al. 2014; Kahyarian, Singer e Nesic, 2015; Islam, Pojtanabuntoeng, e Gubner, 2017; Rozi et al., 2018; Singer, 2017; Okafor e Nesic, 2007) têm estudado TLC usando uma variedade de aparatos experimentais para compreender os mecanismos de corrosão envolvidos. Esses equipamentos podem ser divididos em dois grupos principais: equipamentos de pequena escala (células de vidro, sistemas estaticos, pequenos sistemas de fluxo de gás e autoclaves) os quais, essencialmente, reproduzem o processo de condensação e os sistemas de grande escala, os sistemas tubulares de fluxo de gás de grande porte que focam em simular as condições encontradas em campo.

3.3.1 Células e pequenos sistemas de fluxo

No estudo anteriormente citado, realizado por Olsen e Dugsteg (1991), os testes foram conduzidos em autoclave e também com um aparato de fluxo de pequena escala. O pequeno sistema de fluxo tubular era conectado a um reservatório ligado em série a uma tubulação de transporte de gás de aço inoxidável com 16 mm de diâmetro. O estudo foi realizado para avaliar os diversos parâmetros envolvidos em TLC visando simular, da melhor maneira possível, as condições de campo. As taxas de corrosão foram monitoradas por perda de massa através de uma técnica radioativa usando detectores cintiladores; porém não foi proposta qualquer correlação entre a taxa de corrosão e os parâmetros estudados. A precisão dos resultados pareceu ser questionável em relação ao padrão de condensação, devido a grande diferença entre seu diâmetro interno de 16 mm, quando comparado com o padrão de condensação nas linhas reais, tipicamente com diâmetro de 300 até 1000 mm.

Pots e Hendriksen (2000) usaram uma célula de corrosão em formato tubular de pequena escala (Figura 8) para modelar e compreender as condições de TLC que resultariam em formação de filmes de Fe_2CO_3 como produtos de corrosão. O equipamento utilizado consiste em um tubo de aço carbono montado em um trocador de calor, inserido dentro de uma câmara atmosférica contendo gás CO_2 úmido e aquecido. A taxa de condensação foi controlada pelo fluxo de água de arrefecimento. A célula possibilitou a coleta da água condensada através da qual pôde ser medida a taxa de condensação, o pH do condensado e a concentração de íons de Fe^{2+} . A taxa de corrosão foi avaliada usando

perda de massa e análise visual das amostras ensaiadas. Uma ampla faixa de temperaturas do gás e taxas de condensação (30 - 70°C e 0,1 - 1,5 ml/m²s, respectivamente) foi investigada pelos autores que concluíram que o modelo de supersaturação desenvolvido no estudo forneceu uma predição de TLC mais precisa e evitou o conservadorismo associado ao modelo proposto por DeWaard e Lotz (1991).

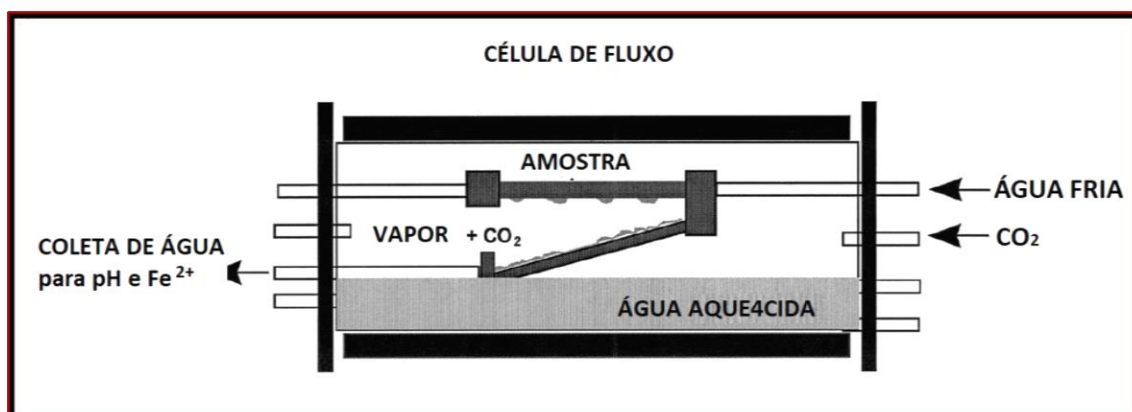


Figura 8: Equipamento de TLC envolvendo um tubo resfriador de aço figura adaptada a partir de Pots e Hendriksen (2000).

3.3.2 Autoclave

Chen et al. (2011) usaram o aparato da Figura 9 para simular TLC. A autoclave em questão induzia a condensação nas amostras de metal (aço carbono). Neste aparelho, o gás ácido foi produzido borbulhando uma solução aquecida para criar a mistura gasosa úmida. Este gás úmido era então bombeado para dentro da seção de teste onde a condensação era formada sobre as amostras. Este aparelho desconsidera os efeitos do arrastamento de gotas. Os ácidos orgânicos, usados nesse ensaio, foram introduzidos através da condensação pela adição de ácidos orgânicos na solução aquecida. A temperatura da amostra foi monitorada para estudar o efeito da temperatura da parede interna da tubulação. O controle da temperatura da superfície do cupom e das velocidades de fluxo do gás permitiram que a condensação do gás úmido atingisse a amostra semelhante ao que acontece nos ambientes de TLC. A condensação pôde ser coletada permitindo o cálculo da taxa de condensação.

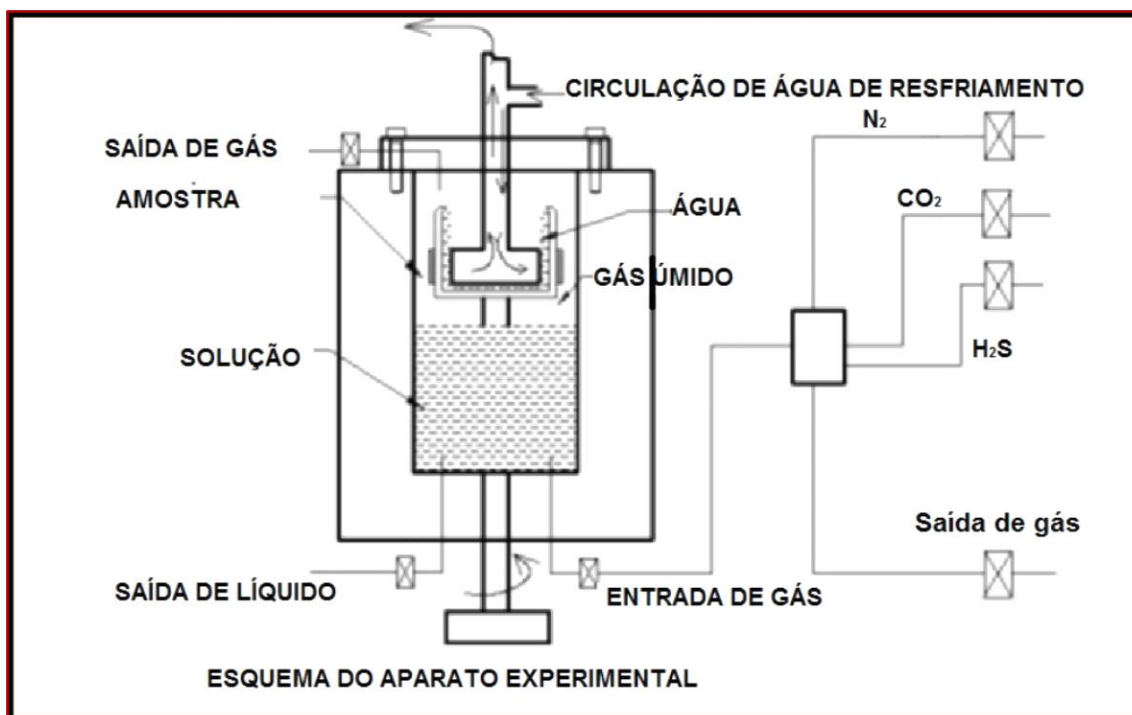


Figura 9: Autoclave para teste de TLC figura adaptada a partir de Chen et al., (2011).

3.3.3 Sistemas de fluxo de larga escala

Essa seção dedica-se aos equipamentos de teste que contém tubulações para transporte de gás imitando os dutos de transporte reais usados em campo. A metodologia experimental adotada por Mendez et al. (2005), para estudar os parâmetros de TLC, foi um sistema tubular de fluxo, no qual, as seções de teste eram resfriadas externamente através de serpentinas de arrefecimento para simular o gradiente de temperatura.

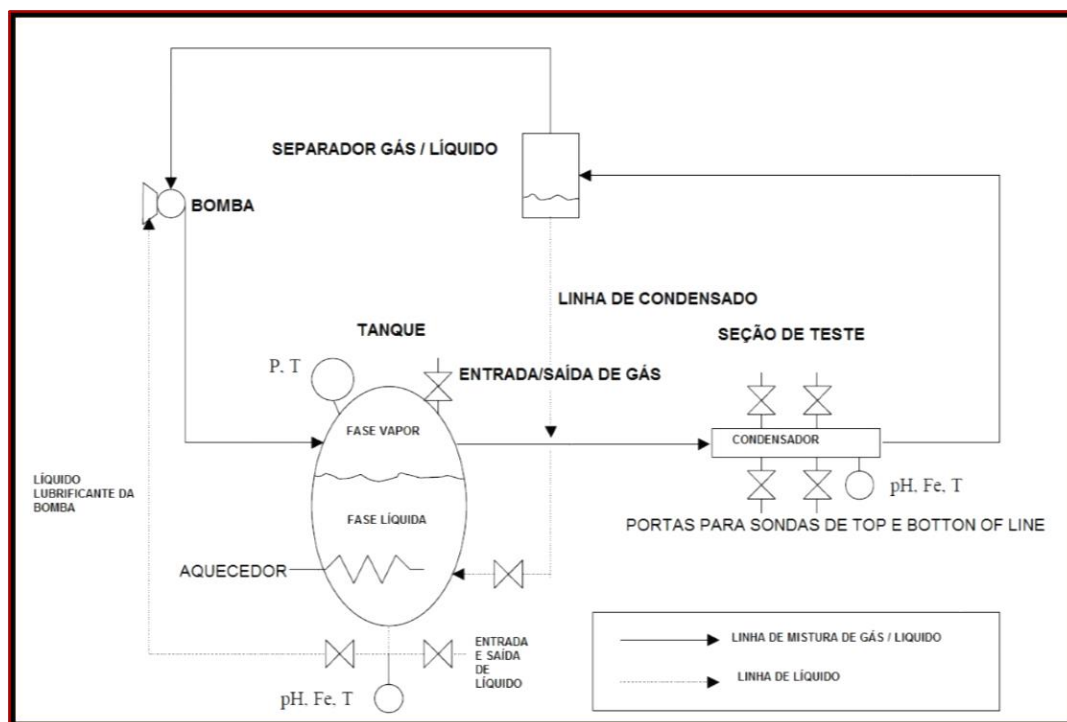


Figura 10: Esquema de Sistema de fluxo de gás de larga escala usado para teste de TLC, figura adaptada a partir de Singer et al., (2013).

A Figura 10 mostra um sistema de fluxo usado por Singer et al., (2013). Nesse sistema um tanque é usado para armazenar e aquecer a solução, o mesmo é preenchido com a solução específica até atingir os níveis de concentração desejados nos testes. Dois aquecedores ficam imersos na água do tanque para aquecer o líquido e vaporizá-lo. A mistura de vapor de água e dióxido de carbono volatiliza na parte superior do tanque, onde uma bomba de gás que trabalha como bomba de cavidade progressiva e de deslocamento positivo movimenta o gás.

A bomba é continuamente lubrificada. O sistema de fluxo de gás tem tubulação de 4 polegadas de diâmetro e 30 metros de comprimento, sendo horizontalmente nivelado. A mistura de gás e vapor de água com dióxido de carbono flui ao longo do tubo e a condensação da água ocorre quando esta mistura entra em contato com a seção do tubo que é arrefecida externamente (seção teste).

A seção de teste (Figura 11), onde as medidas são tomadas, está localizada a 8 metros após a saída do tanque e é composta por um tubo de 1,5 metros de comprimento envolvido com serpentinas de arrefecimento. Quatro portas de sondagem estão instaladas (duas na parte superior, duas na parte inferior).



Figura 11: Seção de teste, figura adaptada a partir de Singer et al., (2013).

As bobinas de cobre em torno dos tubos agem como um permutador de calor para formar um dispositivo de condensação que permite retirada de amostras do líquido condensado para medições de pH e taxa de condensação na seção de teste. Os cupons de teste são mostrados na Figura 12.

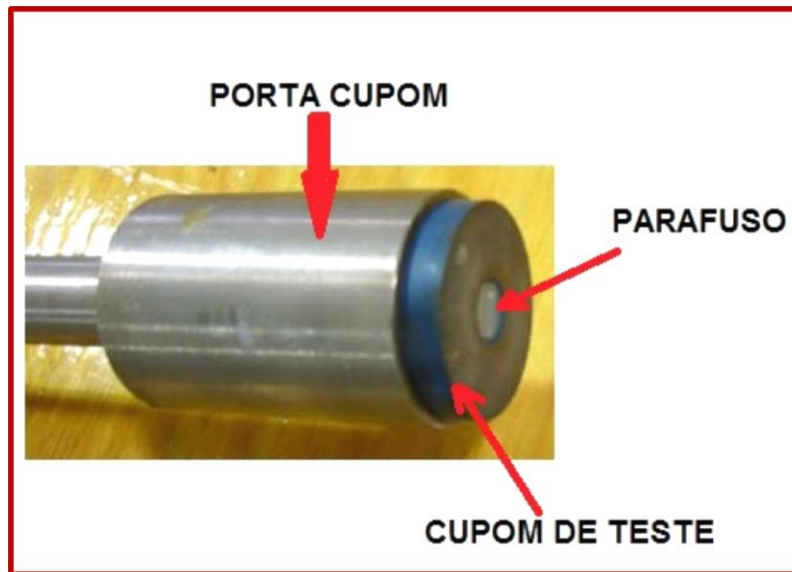


Figura 12: Cupom de teste, figura adaptada a partir de Singer, Hinkson et al., (2009).

3.4 Principais técnicas para determinação de taxas de corrosão em ambientes de TLC

As técnicas mais populares para monitorar as taxas de corrosão incluem: perda de massa, resistência elétrica e métodos eletroquímicos. Em seguida será feita uma apresentação de como essas técnicas têm sido usadas na abordagem do problema da corrosão na geratriz superior dos dutos de transporte de gás.

3.4.1 Perda de massa em TLC

A metodologia mais frequentemente usada é a medida de perda de massa de cupons de teste. Tipicamente (e idealmente) esses cupons são montados na tampa ou na seção de tubo e a temperatura é controlada externamente através de sistemas de refrigeração e serpentinas de resfriamento. As amostras são pesadas antes e após cada experimento. A pesagem posterior é precedida da remoção de qualquer dos produtos de corrosão usualmente com a aplicação da solução de Clark na superfície do metal de acordo com a norma ASTM G1-03.

Apesar dessa técnica poder ser usada para observar corrosão uniforme e corrosão localizada (com avaliação da superficial da amostra após ensaio), os ensaios por perda de massa adotam uma abordagem integral e não permitem uma apreciação da

extensão de flutuação na corrosão ao longo do experimento. Isso pode ser corrigido pela realização de múltiplos experimentos nas mesmas condições com períodos de teste diversos, para avaliar a taxa de corrosão e/ou profundidade de pites (casos esses ocorram). Infelizmente, essa abordagem pode gerar erros relevantes e falhar na elucidação da resposta de corrosão com o tempo, assim como, consumir muito tempo com experimentos de longa duração são requeridos.

3.4.2 Resistência elétrica

Uma técnica alternativa à análise gravimétrica é a do uso de uma sonda de resistência elétrica que consiste num elemento metálico que é exposto a fase vapor no sistema. Quando a amostra corroe, a seção transversal do elemento metálico reduz, e simultaneamente a resistência elétrica aumenta proporcionalmente. A razão da resistência é medida entre a área exposta e um elemento de referência acoplado ao corpo do cupom. Embora esta técnica tenha demonstrado ser promissora para aplicações TLC, a sonda requer cobertura total do elemento pelo condensado para fornecer uma medição exata da perda de espessura do material (GUNALTUN et al., 2010a).

É possível também inferir as taxas de corrosão em TLC por medidas indiretas da concentração de íons Fe^{2+} no líquido condensado. Infelizmente, essa forma de análise é pouco precisa quando há precipitação de camadas como por exemplo FeCO_3 na superfície do metal. Consequentemente, essa técnica pode resultar de taxas de corrosão subestimadas (ISLAM, POJTANABUNTOENG., GUBNER, 2017).

3.4.3 Microbalança com Cristal de Quartzo

Como uma técnica suplementar, Ramachandran et al. (2013) demonstraram o mérito de usar uma balança de cristal de quartzo (*Quartz Crystal Microbalance – QCM*) adaptada na tampa de uma célula (Figura 13) para compreender a performance de diferentes inibidores voláteis e também a influência das taxas de condensação na dissolução do ferro. Essa metodologia envolve o monitoramento das mudanças com a frequência de ressonância do cristal de quartzo com o tempo, tais medidas foram associadas proporcionalmente ao ganho ou perda de massa.

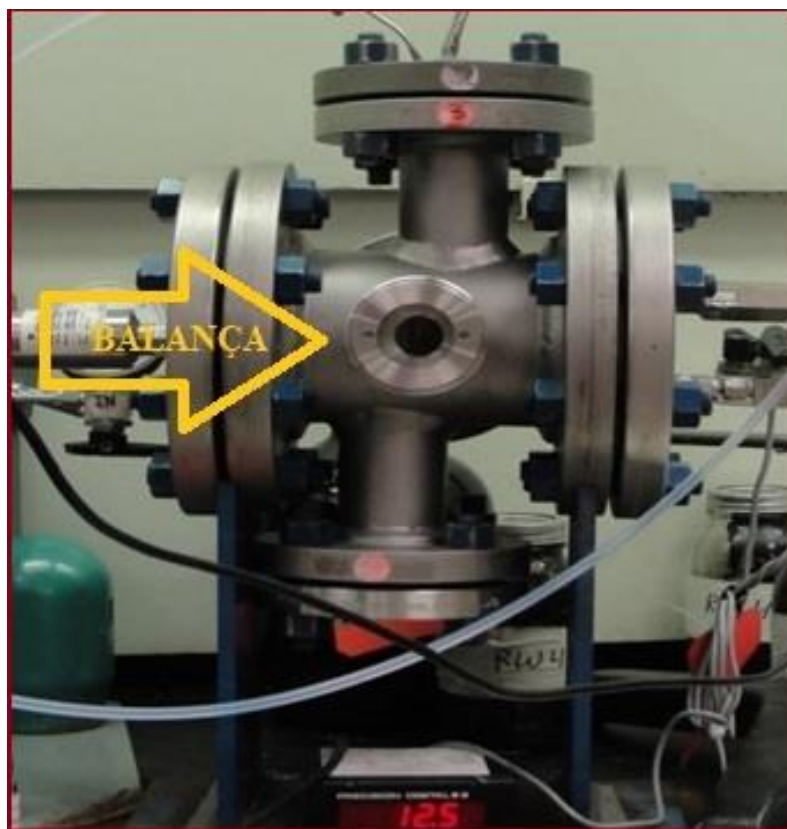


Figura 13: Célula adaptada à microbalança de cristal de quartzo, figura adaptada a partir de Ramachandran et al., (2013).

Os experimentos realizados por Ramachandran et al. (2013) em amostras recobertas com ouro a partir do uso da balança de cristal de quartzo revelaram que o sistema pode acessar informações sobre o papel dos inibidores nas taxas de condensação, as quais atuam como parâmetro importante no processo de corrosão por TLC. Experimentos adicionais em amostras com filme de ferro mostraram ser possível inferir a taxa de corrosão a partir da resposta de frequência na balança de cristal de quartzo. Entretanto, é necessário assumir algumas suposições sobre a formação e natureza dos produtos de corrosão para decifrar as taxas de corrosão, logo a operação de um equipamento tão sensível pode ser considerada ainda um desafio.

3.4.4 Resistência à Polarização Linear (RPL) com uso de minieletródos

Em relação às medidas eletroquímicas *in situ* na fase vapor, a primeira aplicação de uma célula eletroquímica com eletrodos no estado sólido foi desenvolvida por Korin et al., (2002) para aplicação em corrosão atmosférica. A sonda foi baseada

numa membrana de Nafion, que servia como um eletrólito de polímero sólido. Ouro e prata foram usados como pseudo-eletrodos contra e referência, respectivamente. Esses foram cobertos pela membrana no lado oposto a face do eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho foi então pressionado junto a membrana polimérica com um anel de cobre que serviu de contato elétrico externo. Os resultados desse trabalho mostraram concordância entre as taxas de corrosão atmosférica obtidas com o sensor desenvolvido comparado àquelas obtidas por medidas de perda de massa.

Recentemente, Thodla, Francois e Sridhar (2009) e Ayello et al. (2010) utilizaram a idéia de eletrodos no estado sólido para determinar taxas de corrosão em sistemas de vapor com fases densas de CO₂. Uma montagem de eletrodos foi projetada, onde cada eletrodo foi individualmente isolado eletricamente deixando uma seção transversal exposta como uma superfície ativa do eletrodo. A face envolvida pelo material isolante e o sensor foram polidas para produzir uma face plana na qual o fluido condensado pode ser depositado. A limitação desse tipo de eletrodo era a quantidade de eletrólito na superfície que deveria ser suficiente para conectar o conjunto e permitir adequada condutividade entre os eletrodos. Consequentemente, a intermitência desse processo fez com que os autores optassem pela abordagem de depositar água diretamente sobre a superfície dos eletrodos. Entretanto, o filme denso de água depositado não necessariamente reproduz o condensado produzido no cenário real.

Seguindo a linha dos autores acima mencionados, Beck et al.(2013) adaptaram uma membrana fina de polímero condutor ao eletrodo projetado na Figura 14, afim de promover condutividade eletrolítica suficiente para realizar medidas eletroquímicas. Os resultados desse artigo mostraram que a corrosão apresentou forte correlação com a espessura da membrana e a resistência da solução medida. A corrosão, tanto por transferência de massa quanto carga, era limitada pela espessura do filme aquoso adsorvido na superfície da sonda. Logo, a espessura do eletrólito na ponta da sonda pode limitar a quantidade de íons de hidrogênio disponíveis na fase aquosa para a dissolução de CO₂, formação de ácido carbônico e dissolução de ácido carbônico, resultando assim em taxas de corrosão globais menores do que as observadas nos testes por imersão em fase líquida em condições semelhantes. Como a espessura da camada de membrana na sonda pode ser controlada com precisão, é possível que a alteração no projeto do eletrodo possa ser usada para examinar os efeitos da espessura do filme aquoso sobre o comportamento de corrosão de metais em fluidos contaminados com líquido não

condutor, assim como também o estudo da corrosão por CO₂ em líquido/supercrítico, gás natural e ar.

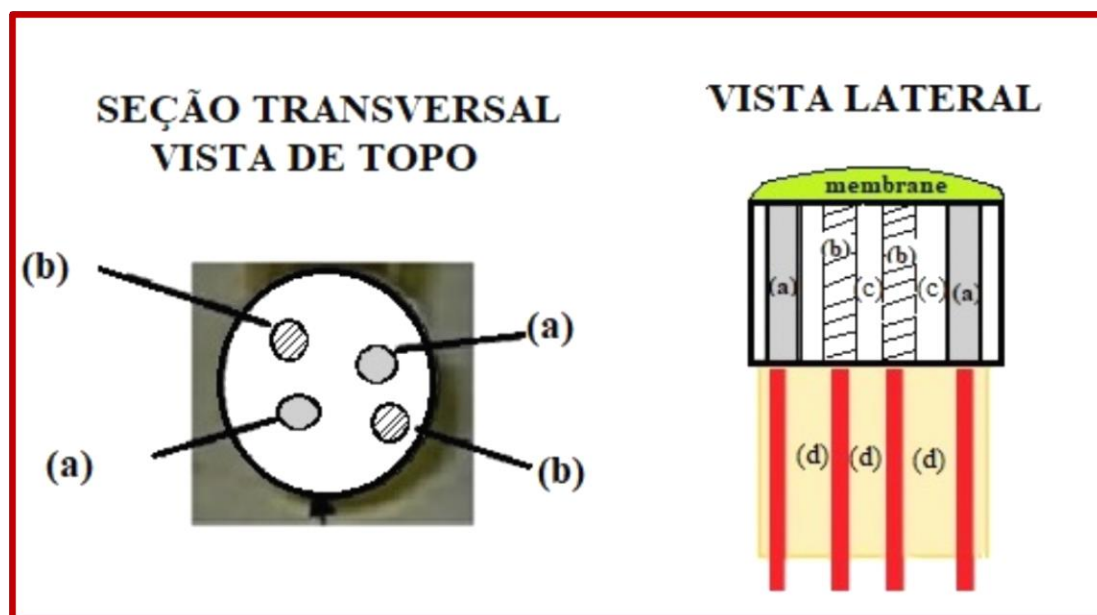


Figura 14: Representação esquemática do conjunto com dois eletrodos de trabalho de aço API 5L X65 (a) e dois eletrodos de platina contra/quasi-referencia (b) em disco de Politetrafluoretileno - PTFE (c) com preenchimento de resina epoxi (d), figura adaptada a partir de Beck et al., (2013).

Oehler, Bailey e Gubner (2012) estudaram inibidores voláteis em dois aparatos distintos (Figura 15) para avaliar a inibição uma sonda tipo dedo frio ou *Cooled finger probe – CFP* e uma tubulação resfriada horizontal ou *Horizontal Cooled Tube – HCT*. A célula tipo CFP consiste de um dispositivo porta amostra externamente resfriado com três pinos de carbono expostos a fase de vapor a qual condensa e escoar dentro de um copo coletor. Os pinos de aço foram usados para medidas de perda de massa e no líquido condensado foi feita a determinação da concentração de íons de Fe⁺², pH e concentração de ácido acético (HAc). A sonda de RPL foi inserida no copo coletor de condensado para medidas de Resistência á Polarização Linear – RPL. Entretanto, essas medidas não reproduzem o processo de retenção e destacamento da gota da superfície do metal ou ainda, o perfil de temperatura experimentado nos sistemas de TLC, pois os pinos eram inseridos no copo coletor intermitentemente.

A autoclave de teste tipo HCT consiste de um tubo – U num banho termostático o qual permite o controle da taxa de condensação sob pressão e temperatura.

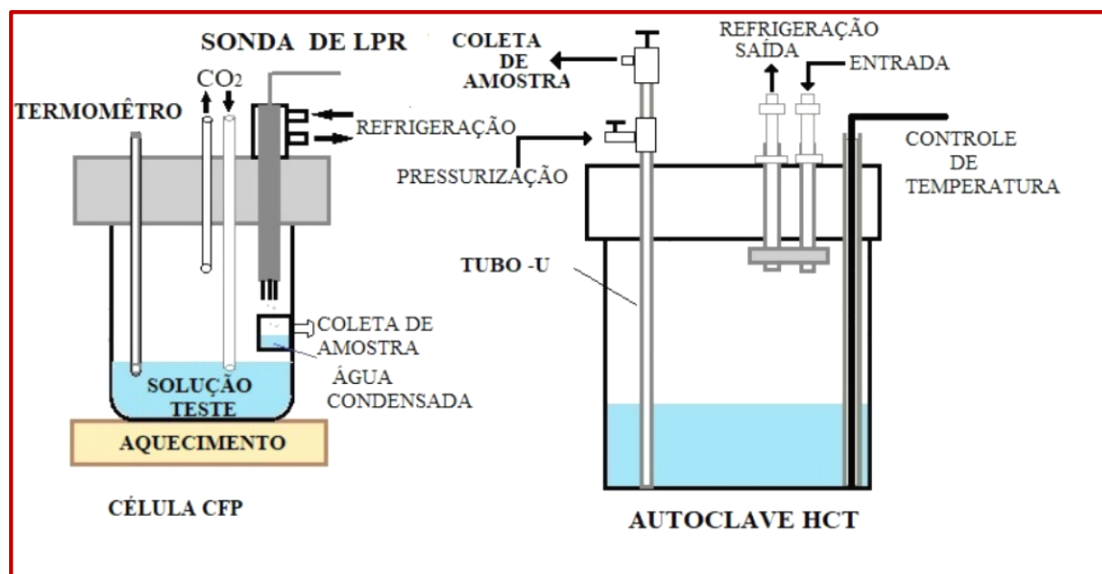


Figura 15: Imagem esquemática da célula CFP e da autoclave HCT, figura adaptada a partir de Oehler, Bailey e Gubner, (2012).

Jeremovic et al. (2014) desenvolveram um sistema de fluxo de gás para simulação experimental de TLC com resfriamento externo por serpentinas de cobre para estudar a inibição através de injeção de espuma inibidora. Foram realizados testes eletroquímicos em experimentos usando uma configuração de 3 eletrodos convencionais para testes através de resistência elétrica. Entretanto, as medidas eletroquímicas usando esta configuração só foi possível devido ao contato intermitente à superfície da amostra pela espuma. Logo, tal configuração não permite acesso à informações mais precisas do efeito da condensação durante os testes, devido a influência da intermitência das medidas conjuntamente à injeção do inibidor.

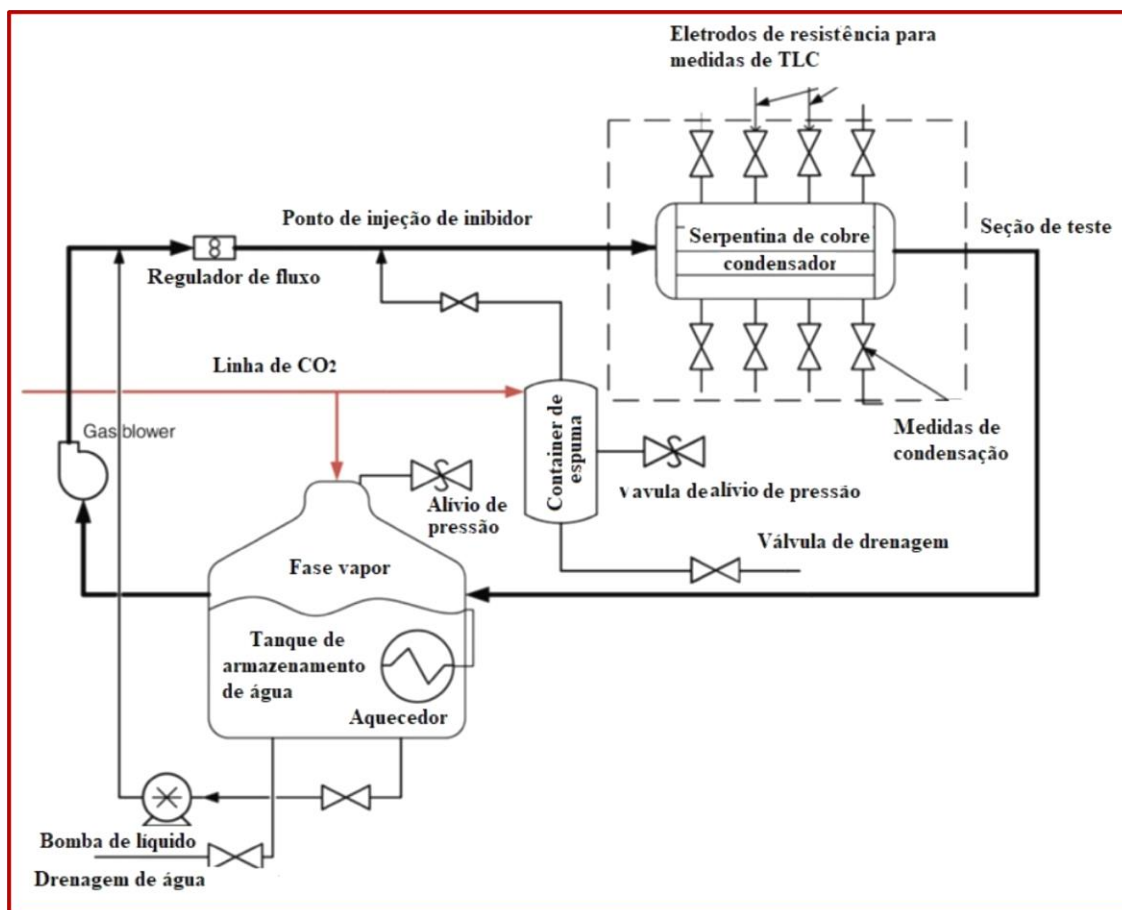


Figura 16: Sistema de fluxo para testes de TLC, figura adaptada a partir de Jevremovic et al., (2014).

Recentemente, Rozi et al. (2018) investigaram o efeito do gradiente de temperatura sobre a taxa de condensação e corrosão em ambientes de TLC, usando o sistema apresentado na Figura 17. A taxa de condensação foi medida durante 24 horas sob CO₂ em três gradientes de temperatura (20, 30 e 50°C) usando tanto perda de massa quanto RPL (onde as amostras foram imersas no condensado coletado analogamente a metodologia empregada por Oehler, Bailey e Gubner, (2012).

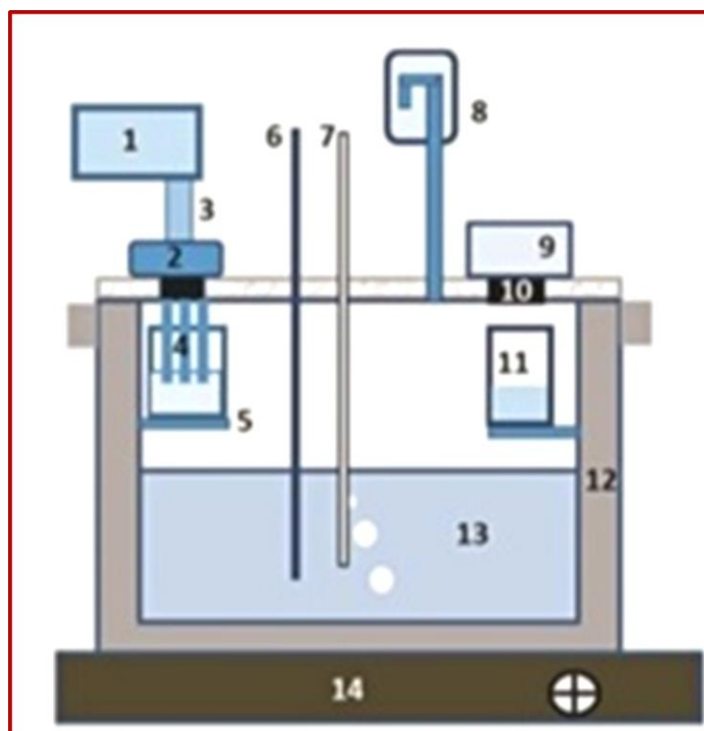


Figura 17: Esquema da célula de TLC; 1. Potenciostato, 2. Condensador, 3. Probe RPL, 4. Eletrodos resfriados de RPL, 5. Suporte, 6. Tubo de CO₂, 7. Termometro, 8. Saída de gás, 9. Condensador, 10. Amostra, 11. Coletor de condensado, 12. Célula de vidro, 13. Solução salina, 14. Dispositivo de aquecimento. Figura adaptada a partir de Rozi et al. (2018).

Islam, Pojtanabuntoeng e Gubner (2017) projetaram um eletrodo eletroquímico composto de dois cilindros de aço carbono para adquirir medidas eletroquímicas em uma nova concepção de célula de TLC que pode ser vista na (Figura 18).

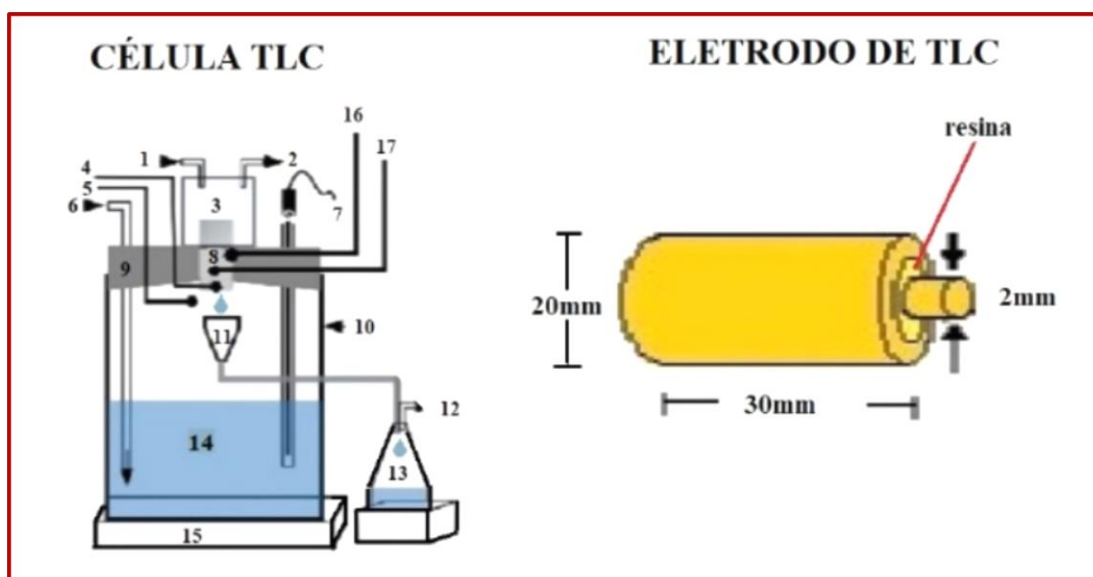


Figura 18: Setup de ensaio de TLC e eletrodo, 1. Entrada de refrigerante, 2. Saída de refrigerante, 3. Câmara de arrefecimento de aço inoxidável, 4. Sensor de temperatura da amostra, 5. Sensor de temperatura do Gás, 6. Tubo de CO₂, 7. Termômetro, 8. Eletrodo de TLC, 9. Tampa, 10. Célula de vidro, 11. Coletor de condensado, 12. Saída de CO₂, 13. Reservatório de condensado, 14. Solução salina, 15. Placa de aquecimento, 16. Contato do Eletrodo (referência e contra, 17. Contato eletrodo de trabalho, figura adaptada a partir de Islam, Pojtanabuntoeng e Gubner (2017).

Uma amostra maior (cilindro com diâmetro de 20 mm) com um furo de 3 mm de diâmetro foi usada para conter um segundo cilindro (2 mm de diâmetro) e os dois foram isolados usando resina epóxi. A face plana da seção transversal do conjunto composto pelos dois cilindros foi submetida a sequência de lixamento e polimento, e então montada na célula de TLC. O cilindro menor atuava como eletrodo de trabalho e o maior como contra - eletrodo e eletrodo de referência.

A célula usada para os experimentos de Islam, Pojtanabuntoeng e Gubner (2017) constava de uma célula de vidro onde o conjunto de eletrodos era resfriado externamente para manter a temperatura desejada no ensaio, onde 3 condições foram consideradas para avaliação (o gás foi fixado em 55 °C e a superfície da amostra em 20, 30 e 40°C) usando o dispositivo eletroquímico. Nesse trabalho, os autores usaram as técnicas de Resistência à Polarização Linear (RPL), Espectroscopia por Impedância

Eletroquímica (EIE) e Frequência de Modulação Eletroquímica (FME). A comparação dos resultados obtidos eletroquimicamente e por gravimetria ofereceu boa concordância entre as duas técnicas, enquanto a aplicação da técnica de concentração de íons de Fe^{2+} resultou em taxas de corrosão subdimensionadas quando da precipitação de filmes de Fe_2CO_3 .

Considerando os estudos já realizados para investigar TLC, vários sistemas e aparatos de testes foram adotados no sentido de entender melhor o fenômeno. A limitação pertinente as diferentes metodologias empregadas atualmente está sendo acessar os diferentes parâmetros e a taxa de corrosão, de forma contínua e instantânea, num aparato que consiga obter relação semelhante com o que acontece em campo.

3.5 Estudos preliminares de TLC na Universidade de Leeds

Trabalhos anteriores realizados na Universidade de Leeds, foram úteis para desenvolver o novo aparelho desse projeto, uma nova célula foi construída para simular melhor as condições TLC. Em seguida, será apresentada resumidamente a abordagem de TLC usada anteriormente em Leeds, para justificar a modificação da célula de teste que será apresentada posteriormente no tópico sobre metodologia experimental.

3.5.1 Influência das gotículas de condensado

Shant (2015) verificou o comportamento das gotas de condensação na superfície do metal sob corrosão na geratriz interna superior da tubulação na superfície do metal (API 5LX65), em diferentes temperaturas de aquecimento da solução salina (40, 60 e 80°C), submetendo a superfície do metal a vapores de condensação durante 24 horas de experiência e obteve para essas condições a taxa de corrosão por perda de massa e a taxa de condensação.

Os experimentos desenvolvidos por (Shant, 2015) utilizaram o aparato da Figura 19.

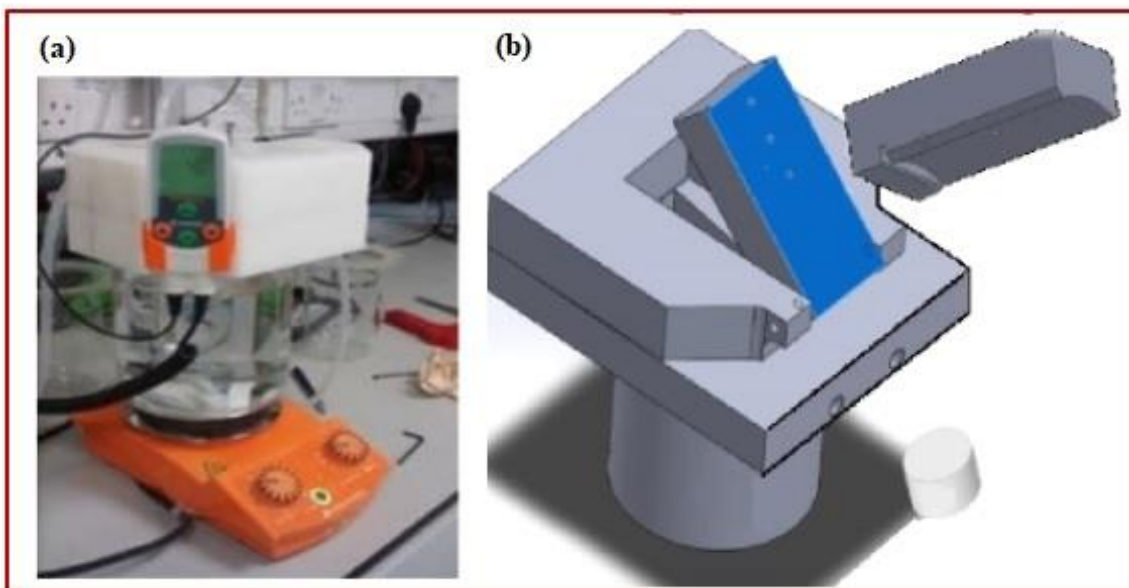


Figura 19: (a) Célula de TLC e (b) esquema detalhado da célula de TLC. Imagem adaptada a partir de Shant (2015).

Com o aparato experimental da (Figura 19) Shant (2015) avaliou a taxa de corrosão e condensação em diferentes graus de inclinação da placa, simulando as diferentes posições do tubo (0° para posição de topo, 15° ou 30° para posições laterais) como pode ser visto na Figura 20.

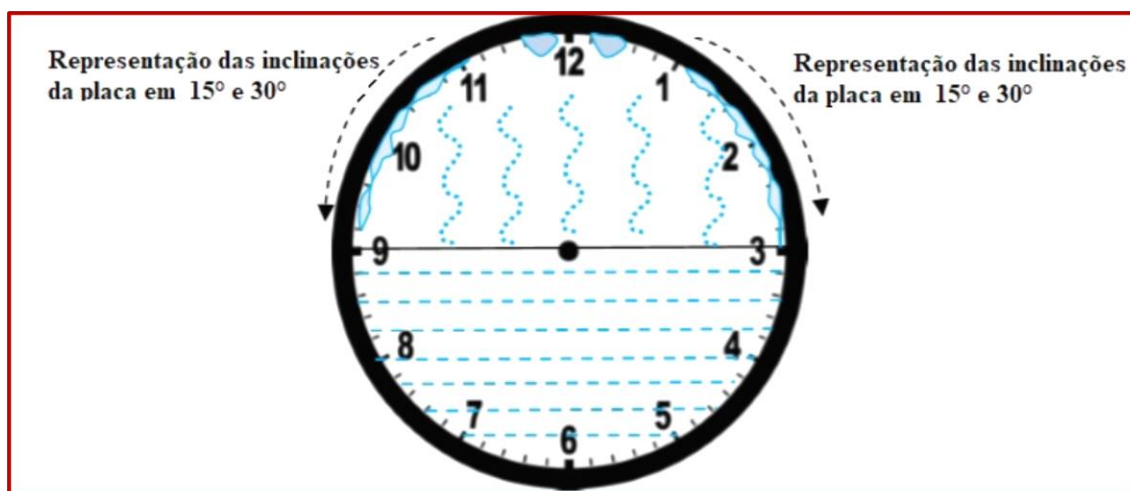


Figura 20: Esquema do duto e posicionamento relativo às inclinações da placa no aparato experimental. Imagem adaptada a partir de Shant, (2015).

Observando o comportamento da gota de condensado na superfície da amostra Shant (2015) esquematizou graficamente as diferentes condições de TLC (Figura

21). Nesse estudo o tamanho e o tipo de distribuição de formação das gotas de condensado na superfície da amostra foi apresentado, além da taxa de condensação e a taxa de corrosão por perda de massa. A temperatura do fluido de resfriamento foi mantida em torno de 21°C (temperatura da água da torneira) em todas as condições de ensaio e a variação taxa de condensação dependia da temperatura do gás e inclinação da placa.

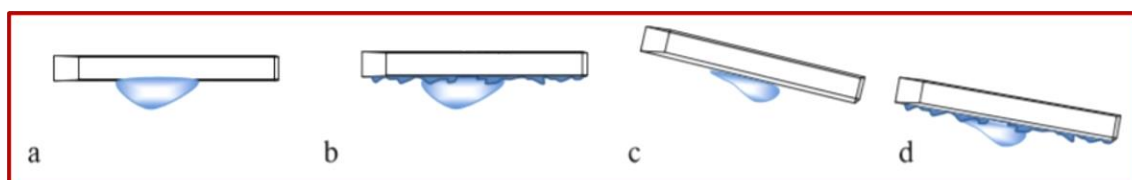


Figura 21: Esquema mostrando perfil da gota de condensado: (a) na posição de topo (placa a 0°) na superfície polida, (b) na posição de topo (placa a 0°) na superfície corroída, (c) na posição de lateral (placa a 15° ou 30° de inclinação) na superfície polida; e (d) na posição de lateral (placa a 15° ou 30° de inclinação) na superfície corroída. Imagem adaptada a partir de Shant, (2015).

Esse estudo trouxe uma visão sobre o comportamento da gota de condensação na superfície do metal, sobre as taxas de corrosão e condensação em diferentes condições de temperatura. Apesar da limitação de usar uma célula estática para simular TLC, a inclinação da tampa permitiu inferir dados sobre o deslizamento do líquido condensado que acontece lateralmente na tubulação.

3.5.2 Influência do caminho percorrido pela gota no tipo de corrosão

Outra abordagem importante de TLC foi feita por Karanth (2014) que analisou a influência do caminho percorrido pela gota no tipo de corrosão (generalizada ou localizada) usando MEV, perda de massa e testes RPL. O material (aço API 5L X52) foi testado nas seguintes condições:

- ✓ $T = 70^{\circ}\text{C}$
- ✓ $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$
- ✓ Solução: NaCl 1M com diferentes concentrações de ácido acético (0 ppm, 500 ppm ou 1000ppm)
- ✓ Alta taxa de condensação

✓ Tempo de exposição: 24 horas

Neste trabalho, a taxa de condensação não foi medida e apenas regulada através de um alto gradiente de temperatura para garantir uma alta condensação no sistema. Karanth (2014). usou a célula apresentada na Figura 22.

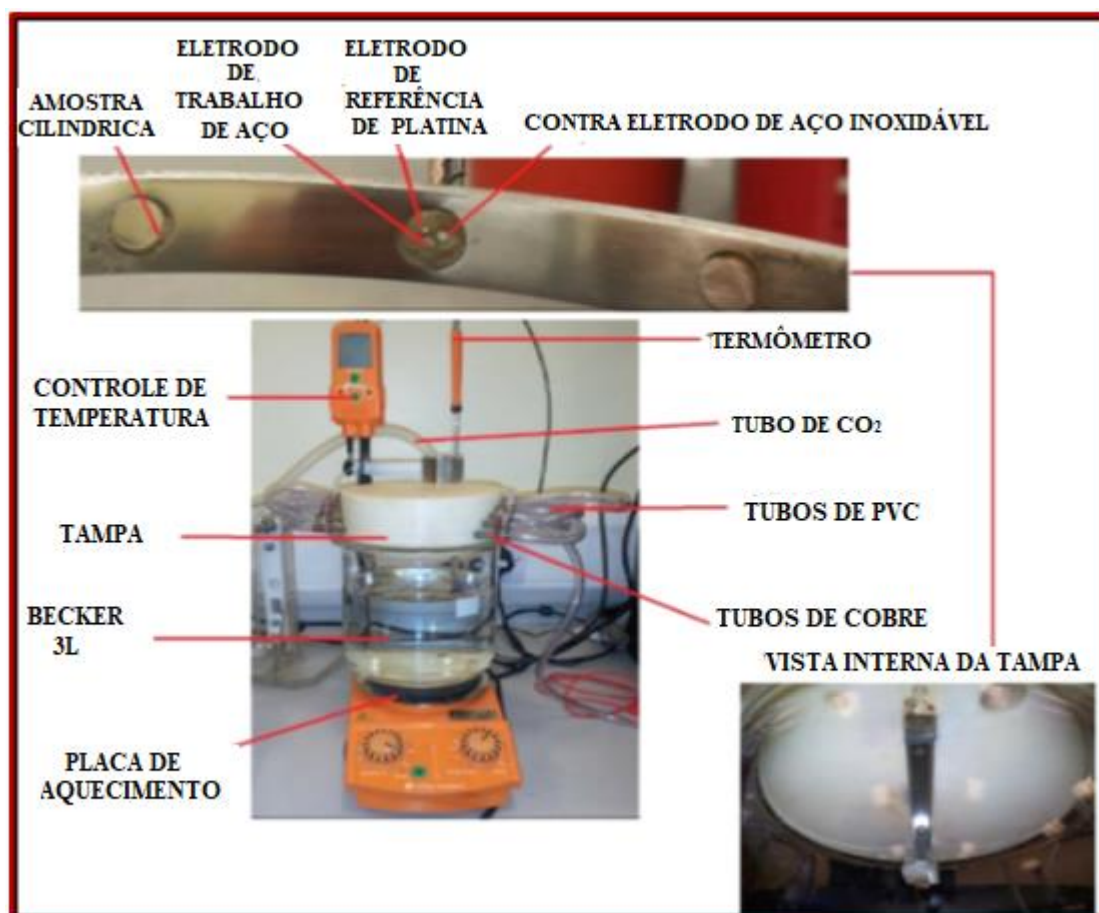


Figura 22: Célula de TLC. Imagem adaptada a partir de Karanth (2014).

Alguns dos resultados obtidos por Karanth (2014), podem ser vistos na Figura 23, onde nos testes de RPL, percebe-se que houve perda da conectividade dos microeletrodos durante alguns momentos do ensaio. Isso aconteceu entre 2:40 - 3:40 horas, para o ensaio com 1000 ppm de ácido acético e entre 16:00 - 21:00 horas no teste sem ácido acético. Essa perda de conectividade entre os eletrodos foi relacionada, pelo autor, com a dimensão da gota de condensado que não se espalhou completamente sobre o conjunto dos 3 microeletrodos durante estes momentos.

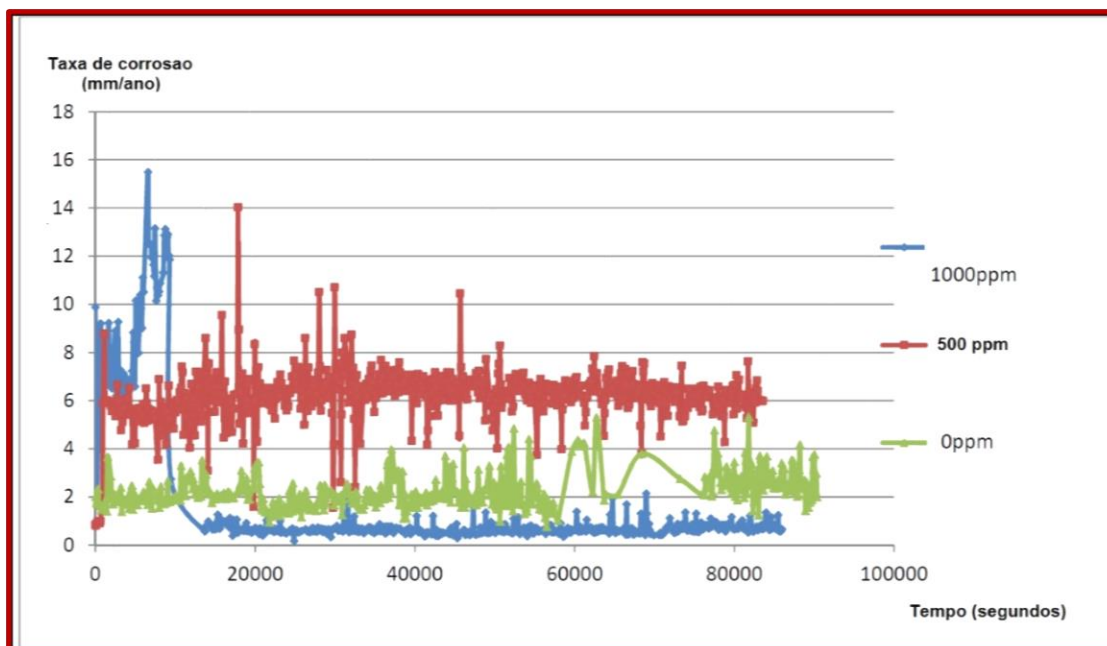


Figura 23: Resultados de taxa de corrosão pelo tempo na posição de topo para diferentes concentrações de ácido acético adaptada a partir de Karanth (2014).

Sem ácido acético, a taxa de corrosão foi 2,18 mm/ ano e algum filme de FeCO_3 foi formado, mas esse filme não foi totalmente protetor. Pôde ser observado também, na Figura 23, relacionado à 500 ppm de ácido acético em solução, apareceram alguns picos agudos e que foram relacionados, pelo autor, com a possível mudança na química da gota de condensado. Para ácido acético em quantidade de 500 ppm, a taxa de corrosão atingiu o valor médio mais elevado, 6,15 mm/ano. Nesta condição, não foi observada formação de película FeCO_3 e tal fato foi relacionado a elevada taxa de condensação associada ao fato de que a quantidade de ácido acético também pode não ter sido suficiente para formar uma película de acetato. E assim, não se obteve proteção da superfície metálica pela formação de filme.

No caso de 1000 ppm de ácido acético em solução, a taxa de corrosão atingiu o menor valor das condições testadas, sendo de 1,63 mm/ano. Esperavam-se valores maiores devido à alta concentração de ácido acético, porém o autor correlacionou essa taxa com a possibilidade de formação de película de acetato, que poderia mitigar o processo de corrosão.

3.6 Modelos sobre Corrosão na geratriz superior do duto (*Top of Line Corrosion - TLC*)

O transporte de gás na ausência de umidade oferece grandes vantagens quando comparado com o das linhas de gás úmido, porém por razões econômicas, o gás é transportado ainda não totalmente processado (fluxo úmido e multifásico). Nesse tipo de transporte de gás úmido, em fluxo estratificado e sob gradiente de temperatura, a corrosão no topo da linha (TLC) usualmente pode ser encontrada e por isso, muitos estudos têm sido realizados para compreender melhor os mecanismos envolvidos e desenvolver um método preciso para prever e simular TLC (De WAARD e LOTZ, 1993; POTS e HENDRIKSEN, 2000; VITSE, 2000; VITSE et al. 2002; VITSE et al. 2003; NYBORG e DUGSTAG, 2007; SVENNINGSSEN e NYBORG, 2014; ZHANG et al. 2007; MOHAMMED, 2018).

Entretanto a complexidade dos parâmetros envolvidos nesse fenômeno, e a dificuldade de realizar uma simulação experimental que reproduza condições mais aproximadas das encontradas em campo, têm sido constantes desafios, logo esses modelos ainda permanecem incompletos. No tópico seguinte será apresentada a descrição de alguns desses modelos e diversos tipos de aparatos experimentais usados no estudo de TLC.

3.6.1 Modelo de De Waard

Em 1991, De Waard, Lotz e Milliams desenvolveram um modelo empírico para calcular taxas de corrosão como função da temperatura, pressão parcial de CO_2 e pH da solução em tubulações sob fluxo. Esse modelo prevê as taxas de corrosão com significativo grau de precisão para o caso do fluxo completo, mas oferece resultados bastante conservativos quando aplicado aos casos de TLC (fluxo estratificado). Para adaptar esse modelo em relação as condições de condensação o autor aplicou um fator de correção arbitrário ($F = 0,1$) assumindo qualquer taxa de condensação menor que a taxa de condensação crítica prevista por Gunaltun ($0,25 \text{ mL/m}^2\text{s}$). A simplicidade desse modelo torna-o de fácil aplicação, entretanto os valores previstos nesse modelo nem sempre correspondem aos valores experimentais.

A correlação de Waard é dada por:

$$\log(CR) = \log(F) * 5,8 - \frac{1710}{273 + t} + 0,67 \log(P_{CO_2}) \quad \text{Equação 3-2}$$

Onde CR é a taxa de corrosão em (mm/ano), t é a temperatura em ($^{\circ}C$), e P_{CO_2} é a pressão parcial de CO_2 em (bar).

3.6.2 Modelo sobre Supersaturação do ferro

Em 2000, um novo modelo foi proposto por Pots e Hendriksen (2000), no qual foi demonstrada a existência da competição entre a dissolução do ferro no aço, precipitação formando filme de carbonato de ferro e as taxas de condensação. O modelo de supersaturação calcula a taxa de corrosão por TLC baseado no nível de íons de ferro necessário para formar o filme protetivo. Nesse modelo a taxa de TLC decorre do ferro dissolvido no líquido condensado e descarregado através da água de condensação pela fórmula:

$$CR = 2,26 * 10^8 [Fe^{+2}]_{supersaturação} \frac{G_w}{\rho_w} \quad \text{Equação 3-3}$$

Onde, G_w é a taxa de condensação da água, ρ_w é a densidade da água. A expressão de Van Hunnick et al., (1996) é usada para prever a precipitação dos íons de ferro. Esse modelo destaca a importância da taxa de condensação, porém muitos fatores importantes que influenciam a taxa de condensação ainda não são considerados.

Nyborg e Dugstag (2007) desenvolveram uma equação empírica para prever TLC obtida a partir de um trabalho experimental conduzido num sistema de fluxo resfriado externamente. Seu modelo era baseado na saturação do condensado pelos íons de Fe^{+2} . De acordo com os autores, TLC pode ser modelado proporcionalmente à taxa de condensação, a solubilidade de carbonato de ferro na água condensada e o fator de saturação. Para prever a supersaturação a concentração de íons de ferro foi multiplicada pelo fator de supersaturação. A solubilidade do carbonato de ferro no condensado é função da temperatura e pressão de CO_2 e para sistemas sem presença de H_2S , baixo teor de ácido acético (<1 mM) e baixa pressão de CO_2 o fator de supersaturação é dado por:

Equação 3-4

$$S = (12,5 - 0,09 * T)$$

A partir dessas considerações uma equação empírica foi desenvolvida para determinar a taxa de corrosão levando em conta a taxa de condensação, a concentração de íons de ferro em ppm e a temperatura.

Equação 3-5

$$CR = 0,004 * R_{cond} * C_{Fe} * (12,5 - 0,09 * T)$$

Onde, CR é a taxa de corrosão (mm/ano), R_{cond} é a taxa de condensação em g/m^2s , C_{Fe} é a solubilidade do ferro em massa (ppm) e T é a temperatura ($^{\circ}C$).

Esse modelo não fez nenhuma descrição sobre o comportamento da taxa de condensação a qual deveria ter muito mais importância em TLC do que, por exemplo, a pressão parcial de CO_2 .

Svenningsen e Nyborg (2014) incluíram um módulo sobre equilíbrio químico (MultiScale) no modelo projetado para prever as taxas de corrosão em fluxo multifásico, e demonstraram que variações de composição do condensado, como a presença de ácidos orgânicos e MEG, podem ter um efeito muito maior na taxa de corrosão que variações na pressão parcial de CO_2 . Esse modelo não é válido na presença de H_2S no gás, pois o sulfeto de ferro é formado preferencialmente no lugar de carbonato de ferro.

3.6.3 Modelo Semi Empírico e Mecanicista

Vitse (2002), Vitse et al. (2002) e Vitse et al. (2003) conduziram diversos estudos experimentais e teóricos sobre TLC em ambientes com CO_2 . Os experimentos de corrosão e condensação foram realizados em sistemas tubulares de fluxo de gás de larga escala. Vitse et al. (2002) desenvolveram um Modelo Semi Empírico no qual o líquido condensado cobria toda a superfície da tubulação e a formação do filme de líquido foi adaptada para condições de TLC. Concluiu-se então que enquanto essa abordagem (sobre a formação de um filme de líquido cobrindo toda a superfície metálica) é somente válida para estimar a taxa de condensação na lateral da tubulação, porém não é ideal para o processo que acontece na posição de topo (entre 11 e 1 hora), na qual são formadas

gotículas e não um filme de condensado contínuo. Esse modelo de corrosão contribuiu consideravelmente para uma melhor compreensão da influência da taxa de condensação em TLC. Sendo um modelo menos conservativo que o proposto por DeWaard, Lotz e Milliams (1991), porém ainda não considerando o fenômeno da presença de gotículas, o que é condição bastante comum na posição de topo.

Vitse et al. (2003) propuseram então um modelo mecanicista para prever o risco de TLC baseado na influência da taxa de condensação. Esse modelo levou em conta o campo do fluxo de gás atuando no filme de condensado e o deslizamento/queda do condensado, considerando a transferência de massa por convecção e a difusão das espécies dissolvidas. Os dados experimentais foram obtidos num sistema de fluxo dando uma melhor compreensão do fenômeno, porém ainda considerando a condensação no topo como um filme líquido continuamente distribuído da superfície do tubo.

3.6.4 Modelo Mecanicista

Zhang et al. (2007) publicaram o primeiro modelamento completo sobre mecanismos de TLC, cobrindo 3 principais processos envolvidos pelo fenômeno: formação de gotas de condensação, composição química do líquido condensado e corrosão na superfície do aço. Os resultados experimentais obtidos por Zhang et al. (2007) foram consistentes quando comparados com dados coletados em campo. A abordagem é considerada o modelo mais avançado envolvendo TLC até o momento. Nesse trabalho os autores consideraram como parâmetros mais importantes: a taxa de condensação, a temperatura do gás, a pressão parcial de CO_2 , a velocidade do gás e a concentração de ácidos orgânicos.

O modelo proposto mostra que a transferência de calor é proporcional a diferença de temperatura entre a interface gás/gota e a parede interna da tubulação, isso significa que quanto maior a taxa de condensação maior será a transferência de calor.

Em seu modelo Zhang et al. (2007) afirmaram que, a partir de um ponto de vista estatístico, cada ponto na superfície do metal teria a mesma probabilidade de ser coberto por gotículas e, conseqüentemente, toda a superfície estaria sujeita a corrosão uniforme. Isso simplifica abordagem matemática de uma situação tridimensional (gota semi-hemisférica) e numa situação unidimensional (camada de líquido). Apesar de bastante completo, o modelo proposto negligenciou o efeito da nucleação e tempo de

estagnação da gota na superfície, e isso deve ser melhor compreendido para promover um estudo mais completo a respeito dos mecanismos de TLC.

3.6.5 Modelo mecanicista para taxas de condensação (modificado para condições estáticas)

A taxa de condensação em TLC é um parâmetro que influencia muito a taxa de corrosão na geratriz superior interna da tubulação. O modelo proposto por Mohammed (2018), em sua tese de doutorado, adapta o modelo mecanicista desenvolvido por Zhang et al. (2007) para condições de convecção natural. A importância disso, se revela na validação de dados experimentais de laboratório que são muitas vezes, obtidos em células estáticas usadas para imitar condições dinâmicas de fluxo. Uma vez que o modelo mecanicista para taxas de condensação proposto por Zhang et al, 2007 é considerado até o momento como sendo o modelo mais completo disponível e o mesmo foi validado pelo autor com dados de campo, uma comparação de resultados (obtidos usando célula estática para simular TLC) com as previsões obtidas através do modelo proposto por Mohammed (2018) pode facilmente validar esses resultados indiretamente.

A abordagem proposta por Mohammed (2018) é descrita apenas brevemente aqui, porém maiores detalhes podem ser encontrados nas referências originais (ZHANG et al. 2007; MOHAMMED, 2018).

Para condições de escoamento estáticas, as gotas formadas na posição do topo eventualmente destacam-se devido à gravidade, quando o peso da gota supera as forças devido e tensão superficial, então o raio máximo dela antes de se destacar da superfície é dado pela equação:

$$r_{\max} = \sqrt{\frac{3\sigma}{(\rho - \rho_g)g}} \quad \text{Equação 3-6}$$

Onde, r_{\max} é o raio máximo da gota antes do destacamento, ρ é a densidade do líquido condensado, ρ_g é a densidade o gás e σ é a tensão superficial e g é a aceleração da gravidade.

O calor transferido, nesse caso, é dominado por convecção natural. Para casos assim, a correlação do número de Nusselt determinada por Dittus- Boelter (1930) para escoamento em tubulação pode ser substituída pela correlação para convecção natural:

Equação 3-7

$$Nu = 0,54(Gr Pr)^{0.25} \text{ para } (10^5 < Gr Pr < 10^7)$$

Onde $Gr = (d^2 \rho_{wv}^2 \beta g \Delta T) / (\mu_g^2)$ e $Pr = (c_p \mu_g / k_g)$. β é a expansividade do gás (K^{-1}), g é a aceleração da gravidade ($m s^{-2}$), $\Delta T = T_{wv} - T_s$ é o gradiente de temperatura entre o gás (vapor de água) e a superfície da tubulação e μ_g é a viscosidade do gás (Pa.s). O coeficiente de transferência de calor a partir da fase gasosa é estimado por $h_g = (Nu k_g / d)$, onde k_g é a condutividade térmica da fase gasosa ($W m^{-1} K^{-1}$) e d é o diâmetro do tubo (m).

3.6.5.1 Descrição das equações usadas para no modelo

A condensação na geratriz superior do duto (*Top of line*) é baseada na condensação de pequenas gotas, onde a distribuição dessas gotas de condensado supõe que o raio mínimo, r_{min} , e máximo, r_{max} , segue a Equação 3-8 para calcular a condensação proposta por, Rose e Glicksman (1973):

Equação 3-8

$$N(r) = \frac{n}{\pi r^2 r_{max}} \left(\frac{r}{r_{max}} \right)^{n-1}$$

Onde $n=1/3$. O fluxo de calor total, Q_T (W/m^2), é dado pela Equação 3-9:

Equação 3-9

$$Q_T = h_g (T_b^g - T_i^g) + \dot{m} H_{fg}$$

Onde h_g é o coeficiente de transferência térmica do gás ($W/m^2 K$), T_b^g e T_i^g são as temperaturas do gás e da gota /interface (K), \dot{m} é a taxa de condensação ($kg/m^2 s$) e H_{fg} é o calor latente de condensação do vapor de água (J/kg). O fluxo total de calor pode ser então expresso pela equação a seguir:

Equação 3-10

$$Q_T = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{\left(T_i^g \left(1 - \frac{2\sigma}{H_{fg} r \rho_{wv}} \right) - T_o^w \right) N(r) dr}{\left(\frac{1}{4\pi r k_{H_2O}} + \frac{1}{2\pi r^2 h_i} + \frac{d_w}{4\pi r^2 k_w} \right)} = AT_i^g - BT_o^w$$

Onde, σ é a tensão superficial da água (N/m), ρ_{wv} é a densidade do vapor d'água (kg/m³), T_o^w é a temperatura da parede externa (K), k_{H_2O} é a condutividade térmica da água (W/mK), h_i é o coeficiente de transferencia térmica na interface da gota (W/m²K), d_w é a espessura do duto (m) e k_w é a condutividade térmica do aço do duto (W/mK). As constantes A e B são dadas por:

$$A = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{\left(\left(1 - \frac{2\sigma}{H_{fg} r \rho_{wv}} \right) \right) N(r) dr}{\left(\frac{1}{4\pi r k_{H_2O}} + \frac{1}{2\pi r^2 h_i} + \frac{d_w}{4\pi r^2 k_w} \right)} \quad \text{Equação 3-11}$$

$$B = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{N(r) dr}{\left(\frac{1}{4\pi r k_{H_2O}} + \frac{1}{2\pi r^2 h_i} + \frac{d_w}{4\pi r^2 k_w} \right)} \quad \text{Equação 3-12}$$

A taxa de condensação WCR pode ser escrita da forma seguinte:

$$WCR = \frac{h_g}{C_p} Le^{\frac{2}{3}} \left(\frac{P_{sat}(T_b^g) - P_{sat}(T_i^g)}{P_{tot}} \right) \frac{M_{water}}{M_{gas}} \quad \text{Equação 3-13}$$

Onde c_p é a capacidade de aquecimento do gás (J/kgK), Le é o número de Lewis do vapor de água, P_{sat} é a pressão de saturação do vapor d'água (bar) na temperatura T (°C) dada por:

$$P_{sat}(T) = \frac{10^{(A_1 - B_1/(C_1 + T))}}{750} \quad \text{Equação 3-14}$$

Onde: $A_1 = 8,07131$, $B_1 = 1730,63$, $C_1 = 233,426$, P_{tot} é a pressão total (bar), M_{water} é o peso molecular da água (g/mol) e M_{gas} é o peso molecular do gás (g/mol). Igualando as duas expressões para \dot{m} obtemos a seguinte equação para T_i^g :

$$\begin{aligned}
& h_g T_b^g + H_{fg} \frac{h_g L e^{2/3}}{C_p} \frac{P_{sat}(T_b^g)}{P_{tot}} \frac{M_{water}}{M_{gas}} + B T_0^w \\
& = h_g T_i^g + A T_i^g + H_{fg} \frac{h_g L e^{2/3}}{C_p} \frac{P_{sat}(T_i^g)}{P_{tot}} \frac{M_{water}}{M_{gas}}
\end{aligned}$$

Equação 3-15

Essa equação é resolvida numericamente usando o método da bisseção e a taxa de condensação determinada pela Equação 3-13.

3.6.5.2 Raio Máximo e Mínimo da gota

O raio mínimo da gota é calculado pela relação de Clapeyron, Graham e Griffith (1973) apud Rose (1988):

$$r_{min} = \frac{2 T_s \sigma}{H_{fg} \rho_{wv} \Delta T} \frac{M_{water}}{M_{gas}}$$

Equação 3-16

Onde, T_s é a temperatura de saturação do gás (em K) na pressão total, P_{tot} , e $\Delta T = T_b^g - T_i^w$, onde T_i^w é a temperatura da parede interna. O raio máximo da gota é dado pela Equação 3-6.

3.6.6 Natureza localizada do fenômeno de TLC

O modelo foi proposto por Singer (2013) utilizou um sistema tubular de fluxo de larga escala para recriar os ambientes de campo o mais adequadamente possível. Os experimentos foram desenvolvidos em períodos de 1 até 3 meses, e a corrosão localizada foi claramente relacionada com a taxa de condensação, temperatura do gás e quantidade de ácidos orgânicos. Não foi possível encontrar relação entre o tamanho das gotas na superfície do metal e a extensão da corrosão. Finalmente, a taxa de condensação foi considerada como controladora da agressividade do meio (CO_2 , ácido acético). Este modelo apresentou o papel fundamental do nível de saturação do FeCO_3 que pode definir a corrosividade global da água condensada, enquanto que a taxa de condensação, de acordo com Singer (2013), controla o grau de susceptibilidade ao ataque localizado.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1.Preparação das soluções

O eletrólito usado consistiu em soluções de cloreto de sódio, NaCl 3,5%, NaCl 3,5% + 1000 ppm HAc e NaCl 3,5% + 2000 ppm HAc, saturadas com CO₂ antes do início do experimento com o objetivo de reduzir a concentração de oxigênio. O valor de pH da solução foi medido após a saturação e com a temperatura já estabilizada ao início de cada teste e CO₂ foi continuamente borbulhado no sistema durante todos os experimentos. Todos os ensaios foram conduzidos à pressão atmosférica e a temperatura da solução foi variada (50°C, 60°C 70 °C e 80°C). Em relação ao pH do líquido condensado, o mesmo foi medido diferentes momentos ao longo do ensaio usando o líquido extraído do copo coletor (que era devidamente vedado para evitar contaminação).

4.2.Material

O material considerado nesse estudo foi o aço API 5L X65 escolhido como objeto de estudo por sua ampla aplicabilidade na indústria de óleo e gás. Sua composição química é apresentada na Tabela 2. Uma micrografia óptica do aço API 5LX65 é apresentada na Figura 24 após polimento e ataque químico com solução de Nital 2% por 15 segundos, claramente indicando sua microestrutura ferrítica-perlítica.

Tabela 2: Composição Química fornecida pelo fabricante do Aço API 5L X65 (% em massa)

C	Mn	Ni	Nb	Cr	Mo	Si	Al
0,12	1,27	0,07	0,054	0,11	0,17	0,18	0,022
Sn	V	Cu	Ti	P	B	S	Fe
0,008	0,057	0,12	0,001	0,008	0,005	0,002	Bal

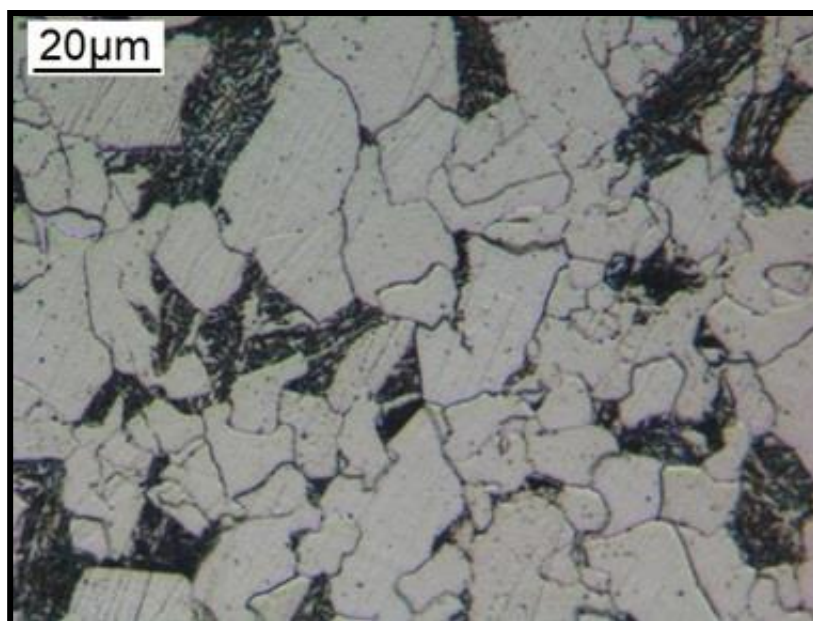


Figura 24: Microestrutura do aço API 5LX65, área escura perlita e área clara ferrita adaptada de Carvalho et al., (2019).

4.3 Desenvolvimento da Célula Eletroquímica de TLC

Após décadas de estudo, vários fatores foram apontados como determinantes em TLC, dentre eles: a temperatura do gás, a temperatura do ambiente externo, a pressão de CO₂, a taxa de condensação e o pH. Esta seção reporta a concepção da célula de TLC, projetada especialmente no sentido de monitorar os parâmetros supracitados e capaz de superar o desafio de monitoramento eletroquímico *in situ* no pequeno volume de líquido condensado, que se renova continuamente na superfície das amostras posicionadas na geratriz superior na posição de 12 horas. A célula foi concebida permitindo integrar no mesmo equipamento medidas eletroquímicas, gravimétricas, acompanhar as taxas de condensação, e as temperaturas (do gás, externa e da superfície da amostra). A seguir será descrita detalhadamente a célula e seus dispositivos.

4.3.1. Célula integrada de TLC

Um desenho esquemático da célula de TLC é apresentado na Figura 25. O aparato compreende uma célula de vidro de 2L com uma tampa especial que contém uma matriz de canais por onde o fluido refrigerante (mantido em valor específico de temperatura pelo banho termostático) é conduzido por canais posicionados na tampa da

célula para resfriamento externo das amostras de TLC. O sistema integra também um tubo inserido através da tampa até a solução que borbulha gás CO_2 durante todo o período dos testes, mantendo a solução saturada.

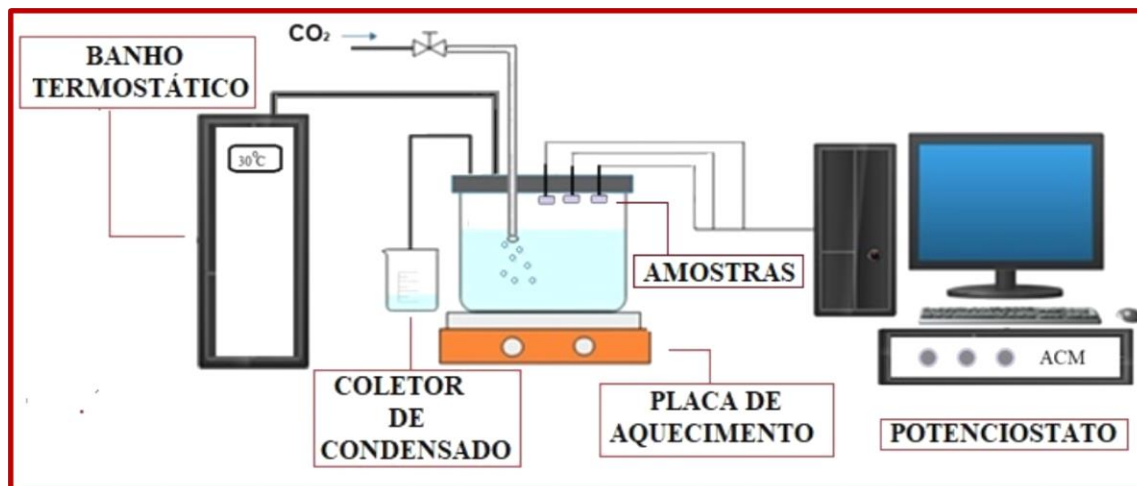


Figura 25: Desenho esquemático do aparato de TLC adaptada de Carvalho et al., (2019).

4.3.2. Sistema de aquecimento e resfriamento

As temperaturas específicas de cada teste foram conseguidas pelo ajuste de dois parâmetros, a temperatura do gás (T_g), através do uso de uma placa de aquecimento (Figura 26-3), e na superfície das amostras (T_s), pela temperatura do fluido refrigerante (composto por mistura de água e etilenoglicol 1:1) controlado pelo banho termostático (Figura 26-4) que bombeia o refrigerante através dos canais da matriz na tampa especial da célula (Figura 26-1 e 2). As amostras são então posicionadas nos locais específicos (Figura 26-3) expondo a área de análise à solução vaporizada.

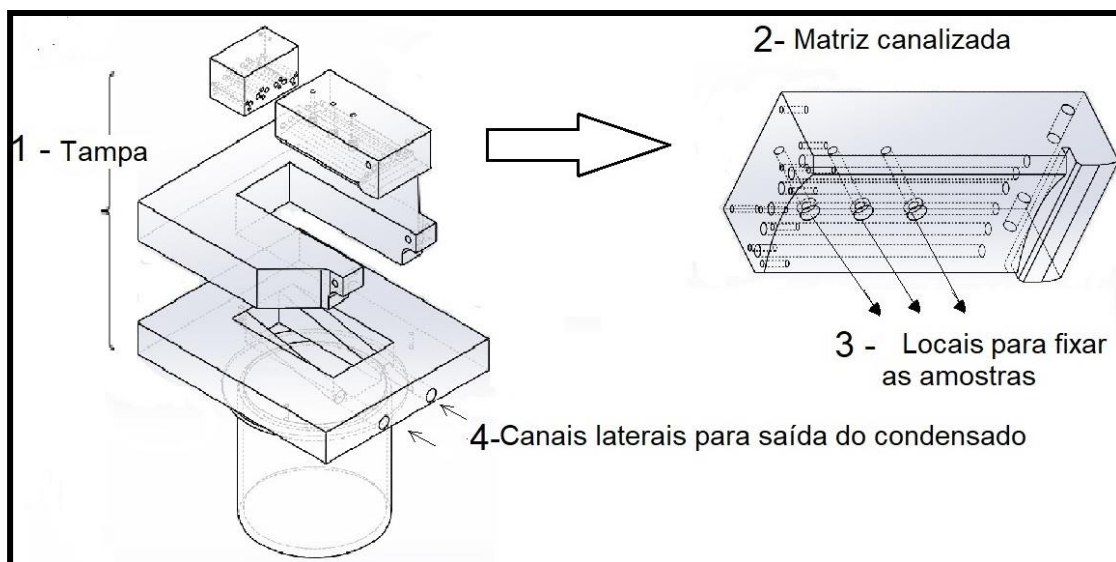


Figura 26: Desenho esquemático detalhado da célula de TLC adaptada de Carvalho et al., (2019).

4.3.3. Monitoramento das temperaturas

Um conjunto de termopares multicanais do tipo k com precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$ foi usado para monitorar as temperaturas. O sensor foi posicionado na superfície de cada amostra (Figura 27) e outro na fase de vapor (gás).

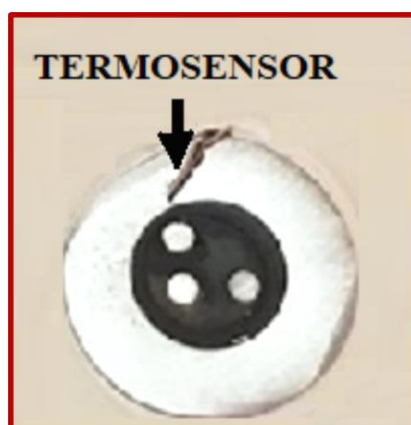


Figura 27: Sensor de temperatura posicionado na face da amostra de teste eletroquímico.

O conjunto de termopares foi também conectado ao computador para coleta e gravação dos valores de temperatura das amostras (T_s) e do gás (T_g), a cada 10 segundos, usando o software Labview.

4.3.4. Monitoramento das taxas de condensação e pH

Em termos de monitoramento das taxas de condensação, as amostras foram posicionadas com a tampa no ângulo de inclinação de 0° para cada teste, ou seja, posição correspondente a 12 horas (topo). Devido ao gradiente de temperatura entre o gás e a superfície interna da amostra ($T_g - T_s$), o vapor da solução condensa na superfície interna da tampa da célula, onde as gotículas deslizam e são conduzidas por dois canais laterais para em seguida serem coletadas no recipiente coletor vedado, permitindo a determinação da taxa de condensação (WCR), que foi calculada usando a Equação (4-1):

$$WCR = \frac{V_w}{L_s t_c} \quad \text{Equação 4-1}$$

Onde:

WCR é a taxa de condensação em mL/m²s,

V_w o volume de condensado coletado em mL,

t_c é o tempo durante o qual o condensado é coletado em segundos, e

L_s é a superfície interna da tampa exposta ao vapor condensado que é coletado durante o experimento em m².

4.4. Ensaios de Corrosão

Para avaliar a corrosão em ambientes de TLC, foram usadas duas técnicas principais:

- ✓ Eletroquímica, com uma abordagem integrada das técnicas de Resistência à Polarização Linear, (RPL), Impedância Eletroquímica e Curvas Potenciodinâmicas (Curvas de Tafel)
- ✓ Gravimétrica, por Ensaio de perda de massa

4.4.1. Testes de perda de massa

As amostras de perda de massa usadas nesse estudo consistem em cupons cilíndricos (10 mm diâmetro de 6mm de espessura) de acordo com a Figura 28, usinados a partir de uma barra cilíndrica. Três amostras são devidamente posicionadas na tampa da célula de TLC à cada seção de teste, cada uma com área de 0,785 cm² exposta à fase de vapor. Os testes foram realizados em triplicata. Na outra face das amostras de perda de massa foi usinada uma rosca (até a distância de 1 mm da superfície exposta a solução

teste) um parafuso M5 de aço carbono com um furo interno foi usado para fixar as amostras.

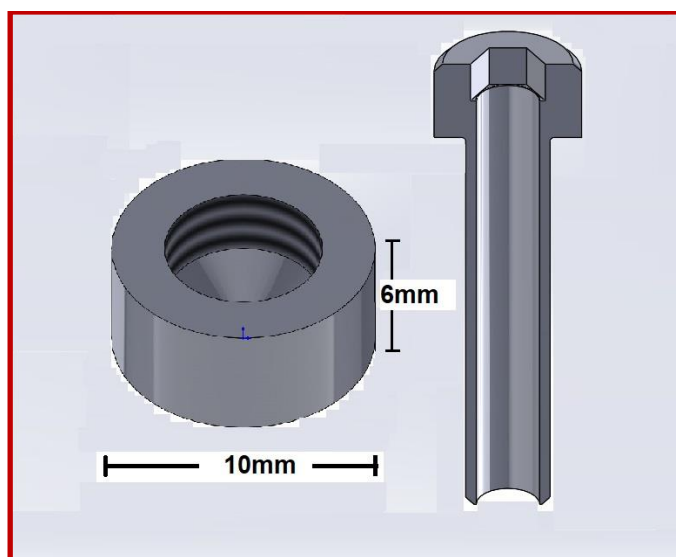


Figura 28: Ilustração da amostra de perda de massa e parafuso de fixação.

O sensor de temperatura, para medidas de temperatura da amostra, no caso dos testes de perda de massa, foi inserido pelo furo do parafuso de fixação tocando a amostra na parte oposta a face exposta ao ambiente corrosivo. As temperaturas coletadas indiretamente aqui, foram depois corrigidas pelas temperaturas coletas nos testes eletroquímicos em condições similares pois os termosensores nos testes eletroquímicos eram posicionados diretamente na superfície da amostra exposta ao meio corrosivo, e assim forneciam medidas mais precisas.

4.4.2. Preparação das amostras do teste e da solução de ensaio

Antes de cada teste, a superfície a ser exposta ao ambiente corrosivo foi polida com uma sequência de lixas abrasivas de Carbetto de Silício (SiC) até 1200 *mesh*, rinsada com água destilada, em seguida com etanol e seca com ar comprimido e jato de ar quente. As amostras preparadas foram limpas, secas e pesadas (para produzir a massa '*m_I*') usando uma balança digital com uma resolução de 0,01 mg.

Cada amostra foi cuidadosamente envolvida lateralmente usando uma fita de vedação de politetrafluoretileno - PTFE fina, antes de ser posicionada na tampa da célula para evitar frestas e corrosão lateral. A solução teste de NaCl 3,5% em peso (com ou sem presença de ácido acético, a depender do ensaio) foi saturada previamente com CO₂

durante um mínimo de 12 horas antes de cada experiência para reduzir o conteúdo de oxigênio dissolvido. A saturação foi realizada na célula de vidro vedada, antes de iniciar cada experiência. Uma vez que a solução estava aquecida e atingida a temperatura desejada (regulada usando uma placa de aquecimento), a tampa especial, contendo as amostras foi fixada cuidadosamente no sistema. CO₂ foi continuamente borbulhado na célula para evitar a entrada de oxigênio e manter o sistema saturado. A unidade de resfriamento foi usada para fornecer e manter a temperatura interna desejada, ajustando parâmetros de temperatura de arrefecimento (do banho refrigerante) e a temperatura global (na placa quente).

Após a conclusão de cada experiência, as amostras foram removidas do sistema, enxaguadas com água destilada e acetona e secas com ar comprimido. Os produtos de corrosão foram removidos usando a solução de Clark durante 30 segundos para todas as condições de ensaio. A solução de Clark foi preparada conforme recomendado pela norma ASTM G1-03, com a proporção de 1000 ml de ácido clorídrico, 20g trióxido de antimônio (Sb₂O₃) e 50g de cloreto estânico (SnCl₂). Os cupons eram então pesados para determinar a sua massa final pós ensaio (massa “*m₂*”).

A taxa média de corrosão da amostra de aço durante a duração da experiência foi calculada de acordo com a equação (4-2):

$$CR = \frac{87600(m_1 - m_2)}{\rho_{Fe}At} \quad \text{Equação 4-2}$$

Onde:

CR é a taxa de corrosão por perda de massa em mm/ano,

(***m₁***-***m₂***) e a diferença entre a massa da amostra antes do teste (***m₁***) e depois do teste (***m₂***), removidos os produtos de corrosão com solução de Clark em gramas,

ρ_{Fe} é a densidade da amostra de aço em g/cm³ (7,85 g/cm³),

t e a duração do teste em horas, e

A e a área superficial da amostra em cm².

4.5. Testes Eletroquímicos

O sistema eletroquímico foi integrado à célula de TLC para avaliar as variações da taxa de corrosão ao longo de ensaios de 20 horas usando uma combinação de Resistência à Polarização Linear (RPL), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Curvas Potenciodinâmicas (Tafel). Os resultados eletroquímicos, em seguida, foram comparados com os resultados dos ensaios de perda de massa em condições idênticas visando evidenciar que a célula integrada e o uso dos microeletrodos é capaz de gerar dados repetíveis continuamente, ajudando assim, a fornecer informações mais detalhadas sobre os mecanismos de TLC. A Tabela 3 mostra as condições experimentais usadas para determinar a capacidade da célula de TLC no que diz respeito ao uso dos microeletrodos.

Tabela 3: Matriz de teste dos testes eletroquímicos contemplando a temperatura do gás (T_g), temperatura externa (T_{ext}) e temperatura na superfície da amostra (T_s).

T_g (°C)	T_{ext} (°C)	T_s (°C)
$40 \pm 0,5$	-10	$8 \pm 1,0$
$50 \pm 0,5$	-10	$18 \pm 1,5$
$60 \pm 0,5$	-10	$30,5 \pm 1,0$
$70 \pm 0,5$	-10	$48 \pm 1,0$
$40 \pm 0,5$	0	$18,5 \pm 0,5$
$50 \pm 0,5$	0	$25 \pm 0,5$
$60 \pm 0,5$	0	$35,5 \pm 0,5$
$70 \pm 0,5$	0	$50 \pm 0,5$
$40 \pm 0,5$	10	$23,5 \pm 0,5$
$50 \pm 0,5$	10	$30,5 \pm 0,5$
$60 \pm 0,5$	10	$40 \pm 1,0$
$70 \pm 0,5$	10	$53 \pm 1,0$
$40 \pm 0,5$	20	$29 \pm 0,5$
$50 \pm 0,5$	20	$35,5 \pm 0,5$
$60 \pm 0,5$	20	$44,5 \pm 1,0$
$70 \pm 0,5$	20	$57 \pm 1,0$
$40 \pm 0,5$	30	$35 \pm 0,5$
$50 \pm 0,5$	30	$40,5 \pm 1,5$
$60 \pm 0,5$	30	$49,5 \pm 0,5$
$70 \pm 0,5$	30	$60,0 \pm 0,5$

4.5.1. Desenvolvimento dos Minieletrodos

O conjunto de minieletrodos para teste eletroquímico consiste de três eletrodos sólidos embutidos numa amostra com a mesma geometria usada para testes de perda de massa. Essa composição forneceu temperaturas de superfície consistentes e comparáveis às encontradas no teste de perda de massa quando realizadas em condições similares. O eletrodo de trabalho, um pino de aço API 5LX65 de 1mm de diâmetro, usinado da mesma barra que as amostras de perda de massa, era soldado a um fio elétrico e revestido externamente com material plástico para evitar contato com os outros eletrodos. O eletrodo de referência e o contra - eletrodo foram compostos de dois fios de Hastelloy de 1 mm de diâmetro, protegidos externamente com material plástico isolante.

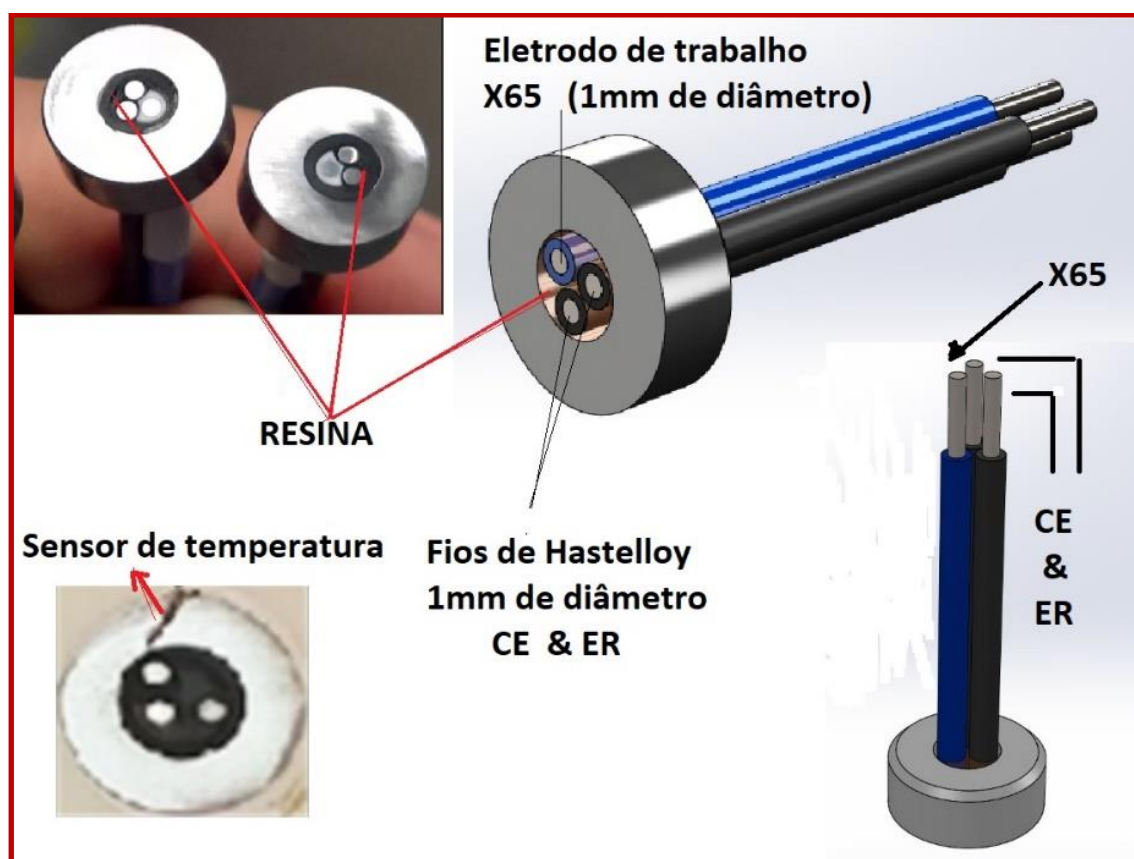


Figura 29: Ilustração dos minieletrodos de teste eletroquímico adaptada de Carvalho et al., (2019).

Os três eletrodos foram posicionados em um furo feito em uma amostra de perda de massa e os espaços vazios foram preenchidos com resina epóxi como pode ser visto na Figura 29. Uma vez que a resina tinha curado, as superfícies do eletrodo foram

polidas com lixa de carboneto de silício (SiC) ate 1200 mesh para produzir uma superfície nivelada nos três eletrodos e semelhante à superfície das amostras ensaiadas por perda de massa.

Após a preparação dos minieletródos, os mesmos foram montados na tampa da célula de TLC e conectados ao potenciostato para prosseguir a coleta de dados eletroquímicos de acordo com a metodologia descrita anteriormente.

4.5.2. Resistência à Polarização Linear – RPL e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE

Medições eletroquímicas foram realizadas com o uso da célula de TLC e o conjunto de minieletródos conectados as amostras, ao potenciostato ACM Gill 8, que por sua vez era ligado ao computador. No total, três técnicas eletroquímicas foram implementadas em conjunto, RPL e a EIE foram empregadas para determinar a taxa de corrosão da amostra de aço API 5LX65, supondo inicialmente os coeficientes, anódico e catódico, iguais a 120 mV/decada. As medições de RPL foram realizadas, a cada 5 minutos, polarizando a amostra ± 15 mV a partir do Potencial de Circuito Aberto (OCP) a uma taxa de varredura de 0,25 mV/s para obter a resistência á polarização - R_p (em $\Omega.cm^2$). A resistência da solução - R_s (em $\Omega.cm^2$) foi medida para cada experimento usando EIE. Essas medidas específicas de EIE foram monitoradas a cada 90 minutos de teste, sendo a amostra polarizada a ± 5 mV a partir do OCP e foi aplicada a faixa de frequência de 20 kHz a 0,1 Hz. O valor de R_s médio (durante as 20 horas de teste em cada condição de ensaio) foi então subtraído de R_p para produzir a resistência de transferência de carga - R_{ct} (em $\Omega.cm^2$) - como mostrado na Equação 4-3. Em alguns casos, o valor de R_s oscilava um pouco com o tempo, justificando o uso da resposta média de R_s durante todo o ensaio para obtenção de medidas mais precisas. Esse valor de R_{ct} foi usado para integrar o estudo do comportamento das medidas de corrosão com o tempo.

$$R_{ct} = R_p - R_s \quad \text{Equação 4-3}$$

4.5.3. Curvas Potenciodinâmicas

Medidas potenciodinâmicas foram realizadas com o uso da célula de TLC e os minieletródos em conjunto com um potenciostato ACM Gill 8 controlado por

computador para gerar curvas de polarização (Tafel) que foram coletadas através da realização de varreduras anódicas e catódicas individuais, ao final de cada experimento, iniciando na OCP e varrendo para aproximadamente -250 mV a +100 vs. OCP, respectivamente, a uma taxa de varredura de 0,5 mV/s.

A partir das curvas de polarização produzidas, foi possível determinar as constantes Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c) em mV/década através de medidas dos respectivos gradientes sob as regiões de linearidade observada entre a voltagem aplicada e o logaritmo da corrente medida pela tangente á curva nas regiões de linearidade entre a tensão aplicada e o logaritmo da corrente medida em décadas, regiões entre +/-50 mV a partir do OCP (de acordo com a norma ASTM G102-89).

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Equação 4-4}$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Equação 4-5}$$

As medidas de inclinação de Tafel foram usadas na Equação 4-4 para calcular o coeficiente de Stern-Geary (B) e encontrar a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) usando a Equação 4-5. Em seguida o coeficiente B calculado foi usado para corrigir as taxas de corrosão obtidas no ensaio de RPL (que inicialmente considerou $B = 26$), a partir dos valores de R_{ct} determinados pela Equação 4-3.

4.5.4. Análise Superficial das amostras

4.5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA15 (Figura 30) foi utilizado na caracterização das superfícies de corrosão para avaliação do tipo de corrosão (localizada ou uniforme).

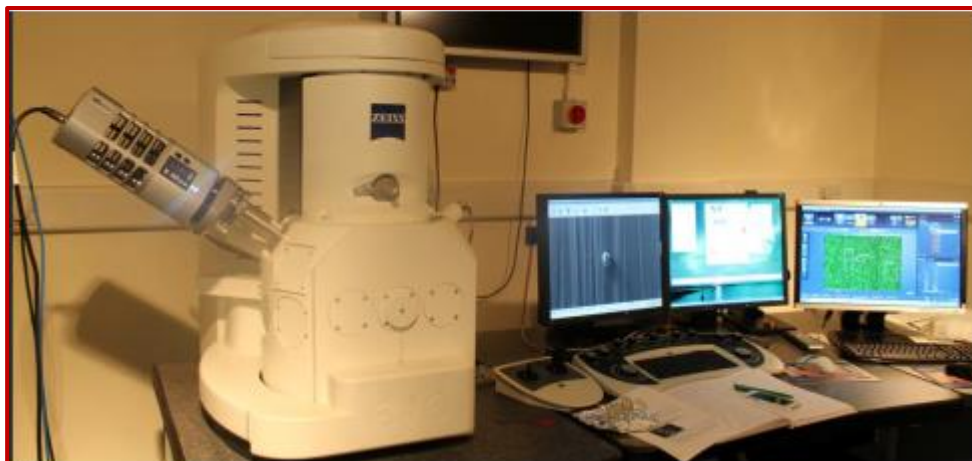


Figura 30: Microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA15.

4.5.4.2 Interferometria

Medidas de interferometria foram realizadas nas amostras após os ensaios de perda de massa, usando um interferômetro modelo NPFLEX® 3D (Figura 31). As medidas visavam avaliar os pites de corrosão. As análises foram realizadas na área de superfície central de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ para cada face de amostra que possui 10 mm de diâmetro. A utilização da técnica e do software Bruker's Vision64® permite a aquisição de dados como: profundidades máxima e média dos pites, volume, área e diâmetro do pite, entre outros.



Figura 31: Sistema de interferometria NPFLEX 3D.

5. RESULTADOS

Os resultados serão apresentados em duas etapas:

- ✓ A primeira relacionada aos testes com solução de NaCl 3,5%.
- ✓ A segunda referente aos testes com solução de NaCl 3,5% em presença de ácido acético (nas concentrações de 1000 ppm e 2000 ppm).

5.1. Taxa de condensação (solução de NaCl 3,5%)

Existem diversos aparatos experimentais descritos na literatura para reproduzir em laboratório condições semelhantes às encontradas em campo nos ambientes de TLC. Foram descritas no item 3.3 alguns desses trabalhos. Devido a diversidade de abordagens no que diz respeito ao estudo de TLC, os resultados de taxa de condensação obtidos nesse estudo foram comparados aos teóricos obtidos pelo Modelo proposto por Mohammed (2018) na Universidade de Leeds (este modelo trata de uma modificação do Modelo Mecanicista proposto por Zhang et al. 2007 para condições estáticas. As equações usadas nesse modelo encontram-se resumidas no subitem 3.6.5 e nos trabalhos originais (ZHANG et al, 2007; MOHAMMED, 2018).

Obteve-se uma boa concordância entre os resultados experimentais em comparação ao modelo teórico, mostrando um crescimento da taxa de condensação (WCR) quando a temperatura do gás (T_{gas}) aumenta para cada valor específico de temperatura externa (T_{ext}). A Figura 32 mostra a correlação entre as medidas experimentais e o modelo teórico para condições de convecção natural (MOHAMMED, 2018). Foi obtida uma correlação significativa entre os dados coletados na nova célula de TLC desenvolvida no presente estudo e o modelo teórico supracitado. Nossos dados explicam 97,13% da variância prevista no modelo.

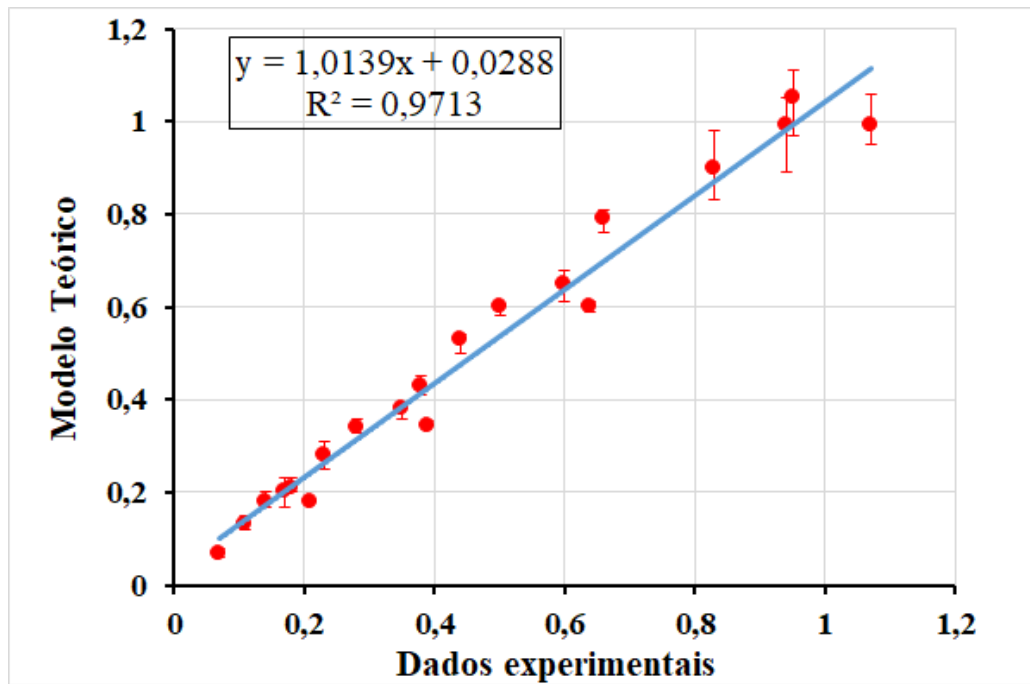


Figura 32: Correlação entre os dados experimentais e teóricos para as taxas de condensação.

A comparação entre as taxas de condensação obtidas experimentalmente e as teoricamente, pelo procedimento supracitado, para as condições estáticas de TLC estão apresentadas nas Figura 33, Figura 34 e Figura 35. A faixa de temperatura de superfície e gás avaliada foi de $8^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 60^{\circ}\text{C}$ e $40^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 70^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Os gráficos das Figura 33 (a) e (b) apresentaram muita semelhança entre si, não sendo possível identificar influência da mudança da temperatura na WCR, é possível que tenha havido alguma perda do resfriamento obtido no banho termostático quando o fluido era conduzido até tampa da célula. Assim a temperatura externa real pode ter se aproximado muito entre os dois casos, não havendo muita diferença entre os dois casos.

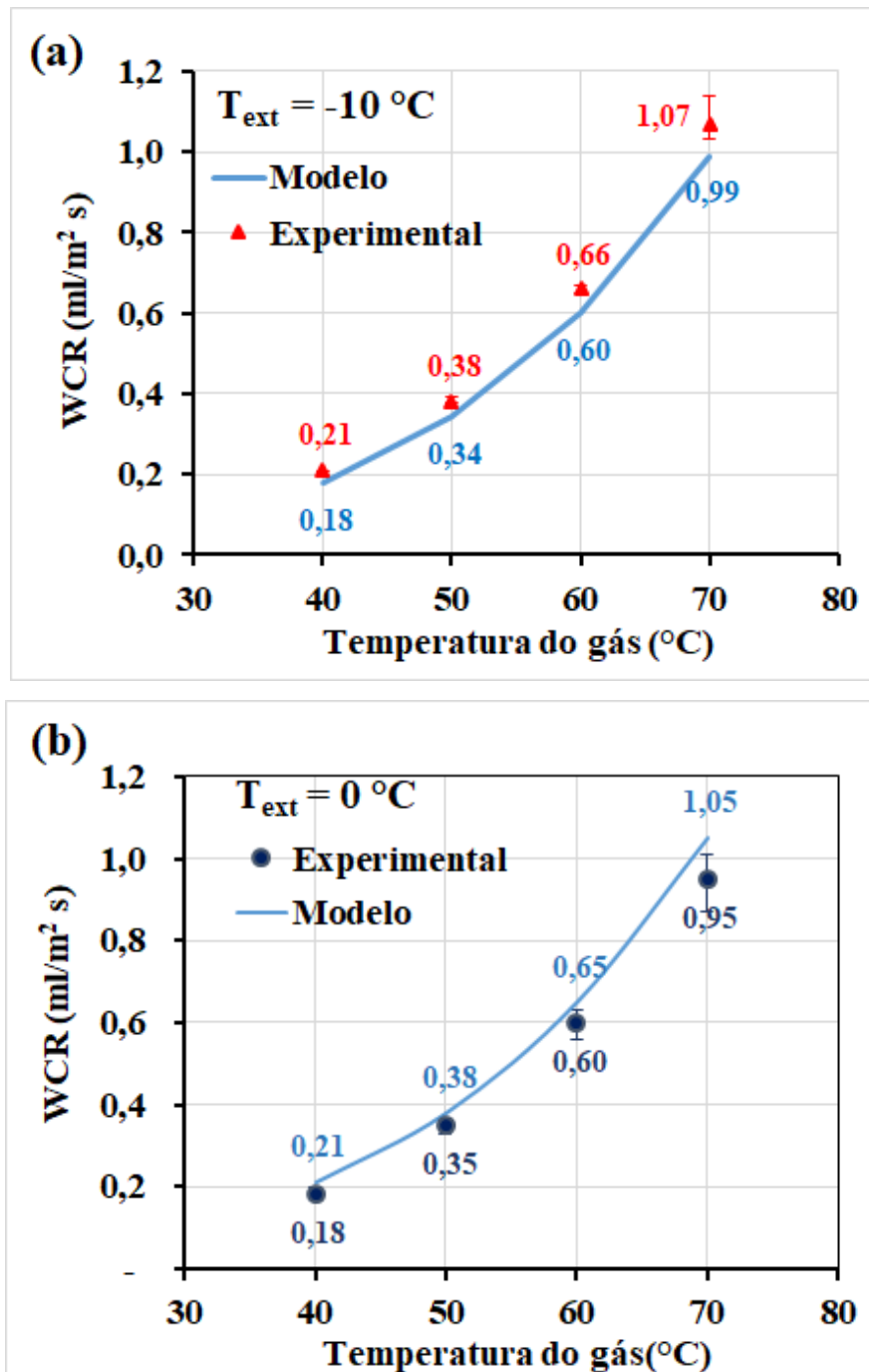


Figura 33: Comparação entre resultados experimentais e taxas de condensação calculada pelo modelo nas diversas temperaturas externas (T_{ext}): (a) -10°C e (b) 0°C , em pressão atmosférica sob condições estáticas de TLC.

Os gráficos das Figura 34 e Figura 35 mostraram que a WCR aumenta com a temperatura do gás e que é dependente de cada temperatura externa. Como já foi relatado anteriormente, a WCR se apresentou tanto maior quanto maior foi o gradiente ($T_g - T_{\text{ext}}$) para ambos os métodos, teórico e experimental.

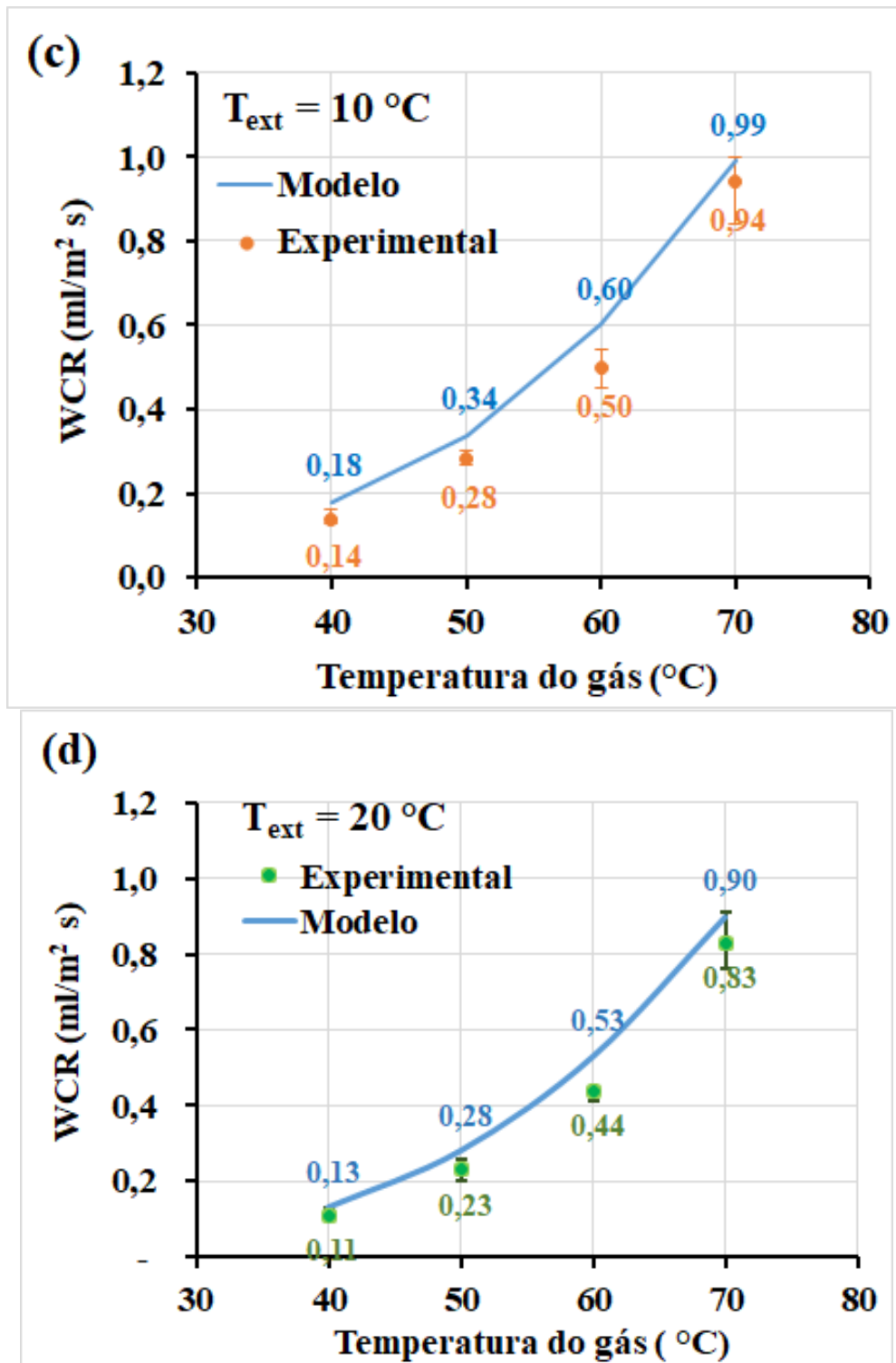


Figura 34: Comparação entre resultados experimentais e taxas de condensação calculada pelo modelo nas diversas temperaturas externas (T_{ext}): (c) 10°C e (d) 20°C , em pressão atmosférica sob condições estáticas de TLC .

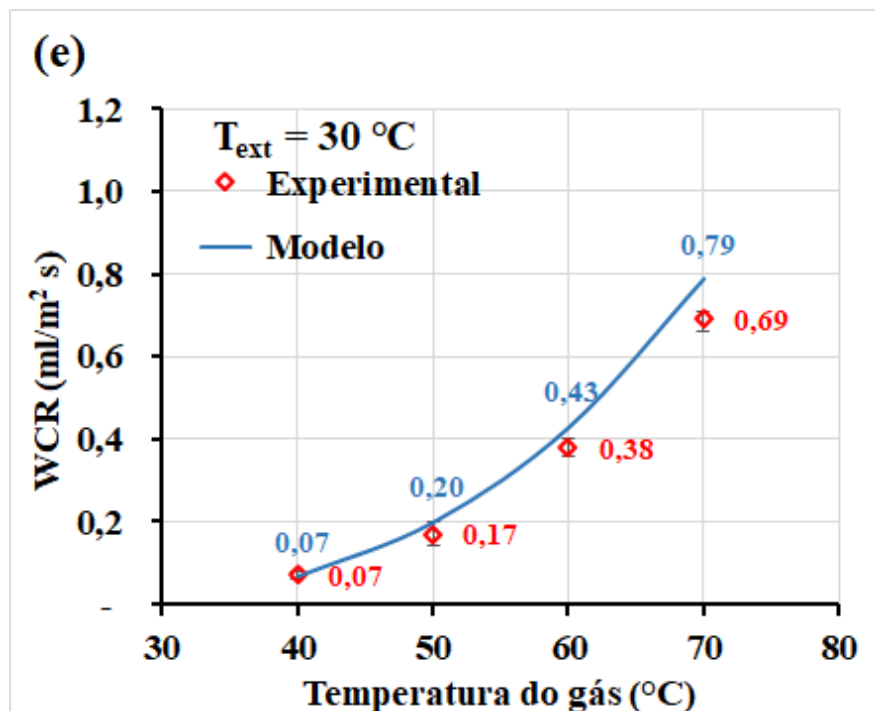


Figura 35: Comparação entre resultados experimentais e taxas de condensação calculada pelo modelo na temperatura externa (T_{ext}) de 30°C.

O modelo de Zhang et al. (2007) já testado para condições de campo com resultados compatíveis com as taxas de condensação reais. A concordância de resultados experimentais e teóricos usando o modelo adaptado proposto por Mohammed (2018) indica que a célula estática desenvolvida nesse trabalho produz resultados de taxa de condensação representativos e suficientemente adequados nas condições de campo, apesar de se tratar de uma célula estática.

5.2. Perda de Massa para solução de NaCl 3,5%

As taxas de corrosão foram determinadas inicialmente usando testes de perda de massa. Taxas de condensação e de corrosão por perda de massa foram medidas numa faixa de temperatura do gás (T_g) que variava entre $40^\circ\text{C} \leq T_g \leq 70^\circ\text{C}$, enquanto a temperatura superficial da amostra (T_s) foi mantida numa faixa entre $8^\circ\text{C} \leq T_s \leq 60^\circ\text{C}$ através do controle da temperatura da solução e da temperatura externa.

A Tabela 4 apresenta os resultados de taxa de condensação e taxas de corrosão da série desses experimentos realizados em períodos de 20 h os quais foram realizados em triplicata. Esses valores foram posteriormente comparados aos obtidos pela técnica

eletroquímica de resistência a polarização linear – RPL visando validar as respostas obtidas pela metodologia eletroquímica integrada a célula de TLC.

Tabela 4: Resultados de taxas de condensação e de corrosão média medida por perda de massa, em ensaios de 20 horas à pressão atmosférica (solução NaCl 3,5%, pH ~ 4) adaptada de CARVALHO et al. 2019.

T_g (°C)	T_s (°C)	$T_g - T_s$ (°C)	WCR (ml/m ² /s)	CR (mm/ano)
40 ± 0,5	8,00 ± 1,0	32,0 ± 1,0	0,21 ± 0,00	0,66 ± 0,13
50 ± 0,5	18,0 ± 1,5	32,0 ± 1,5	0,39 ± 0,01	0,76 ± 0,04
60 ± 0,5	30,5 ± 1,0	29,5 ± 1,0	0,64 ± 0,01	0,95 ± 0,03
70 ± 0,5	48,0 ± 1,0	22,0 ± 1,0	1,07 ± 0,07	1,39 ± 0,19
40 ± 0,5	18,5 ± 0,5	21,5 ± 0,5	0,18 ± 0,02	0,69 ± 0,11
50 ± 0,5	25,0 ± 0,5	25,0 ± 0,5	0,35 ± 0,02	0,77 ± 0,07
60 ± 0,5	35,5 ± 0,5	24,5 ± 0,5	0,60 ± 0,04	1,26 ± 0,15
70 ± 0,5	50,0 ± 0,5	20,0 ± 0,5	0,95 ± 0,08	1,96 ± 0,12
40 ± 0,5	23,5 ± 0,5	17,0 ± 0,5	0,14 ± 0,02	0,75 ± 0,22
50 ± 0,5	30,5 ± 0,5	19,5 ± 0,5	0,28 ± 0,02	1,05 ± 0,22
60 ± 0,5	40,0 ± 1,0	20,0 ± 1,0	0,50 ± 0,02	1,44 ± 0,30
70 ± 0,5	53,0 ± 1,0	17,0 ± 1,0	0,94 ± 0,10	1,96 ± 0,15
40 ± 0,5	29,0 ± 0,5	11,0 ± 0,5	0,11 ± 0,02	0,78 ± 0,25
50 ± 0,5	35,5 ± 0,5	14,5 ± 0,5	0,23 ± 0,03	1,14 ± 0,23
60 ± 0,5	44,5 ± 1,0	15,5 ± 1,0	0,44 ± 0,03	1,54 ± 0,09
70 ± 0,5	57,0 ± 1,0	13,0 ± 1,0	0,83 ± 0,08	2,22 ± 0,25
40 ± 0,5	35,0 ± 0,5	15,0 ± 0,5	0,07 ± 0,01	0,83 ± 0,21
50 ± 0,5	40,5 ± 1,5	9,5 ± 1,5	0,17 ± 0,03	1,40 ± 0,13
60 ± 0,5	49,5 ± 0,5	10,5 ± 0,5	0,38 ± 0,02	1,72 ± 0,19
70 ± 0,5	60,0 ± 1,0	10,0 ± 1,0	0,66 ± 0,03	2,19 ± 0,17

O conjunto de resultados obtidos para taxa de condensação em solução ácida salina de 3,5% NaCl (Tabela 4) está plotado no gráfico da Figura 36. Considerando essa figura, assim como era esperado a maiores taxas de condensação (WCR) foram observadas para os maiores gradientes de temperatura ($T_g - T_s$) (em $T_g = 70^\circ\text{C}$ e $T_s = 48^\circ\text{C}$, a WCR foi 1,07 mL/m²s). A menor WCR foi de 0,07 mL/m²s a qual corresponde á $T_g = 40^\circ\text{C}$ e $T_s = 35^\circ\text{C}$.

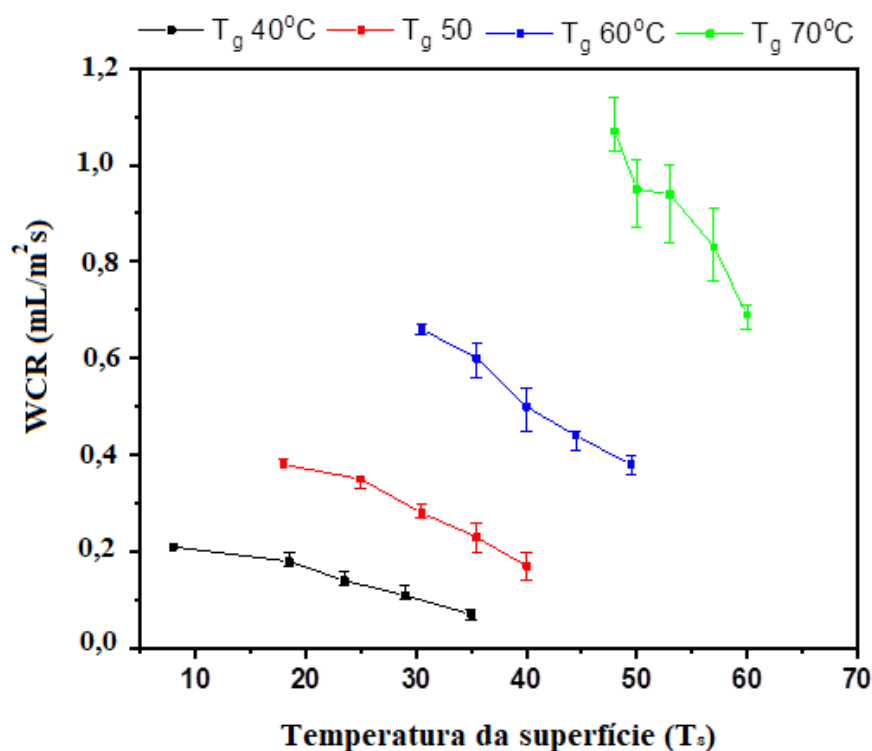


Figura 36: Dependência da taxa de condensação (WCR) em relação a temperatura do da superfície (T_s) para diferentes temperaturas do gás, T_g ; experimentos realizados em triplicata.

Está evidente que a taxa de condensação é fortemente dependente da temperatura da fase gasosa. Assim que a temperatura aumenta, a taxa de condensação também aumentará. Isso decorre do fato que os níveis de umidade aumentam com o aumento da temperatura do gás, aumentando, desse modo, a transferência de calor e a massa de acordo com a teoria de Nusselt da condensação (STEPHAN, 1992). Consequentemente, para uma mesma temperatura do gás, a WCR diminui quando o T_s aumenta conforme apresentado na Figura 36.

Os resultados de taxa de corrosão por perda de massa foram plotados num gráfico versus temperatura superficial (T_s) e taxas de condensação de acordo com a Figura 37, onde o diâmetro dos círculos é proporcional aos valores das taxas de corrosão.

Diversos estudos anteriores (Olsen e Dugstad (1991), Gunaltun, Supriyam e Achmad (1999), Vitse (2002), Vitse et al. (2002) e Vitse et al. (2003), Andersen et al. (2007), Singer, Hinkson et al., (2009)) sobre o fenômeno de TLC assumiram que o comportamento da corrosão foi controlado principalmente pela temperatura do gás e a

taxa de condensação, considerando a dependência da temperatura da superfície apenas como resultado do gradiente ($T_g - T_s$) que dita a taxa de condensação.

Os experimentos desse estudo apontaram para a importância da temperatura de superfície em condições de não formação de filme protetor, apresentando diversos resultados com diferentes CR em diferentes temperaturas de superfície. Os resultados experimentais foram sumarizados e apresentados em uma nova correlação empírica a ser apresentada a seguir. Esses resultados mostraram claramente que a WCR não influencia muito a corrosão para baixas temperaturas de superfície (particularmente menores que 25°C) mas seu efeito torna-se mais efetivo para temperaturas maiores (> 40°C).

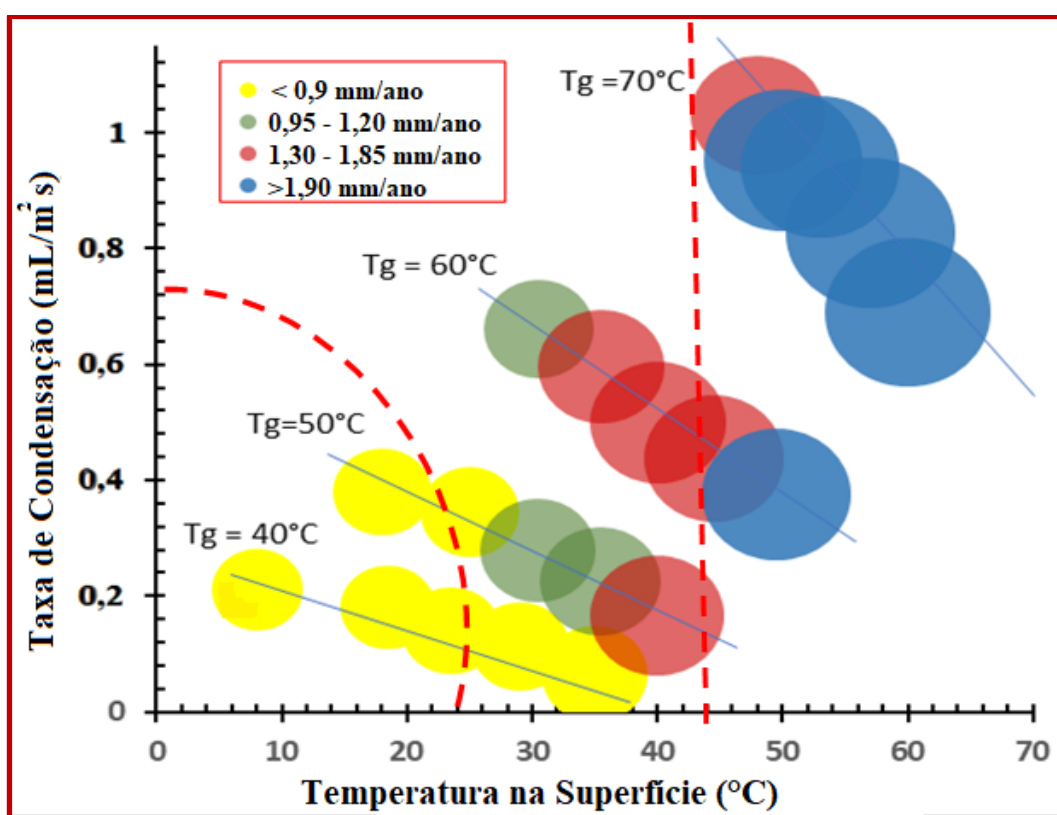


Figura 37: Correlação gráfica entre os resultados experimentais de TLC observando os parâmetros: temperatura da superfície (T_s), temperatura do gás (T_g), Taxa de condensação e Taxa de Corrosão (CR).

5.3. Correlação Empírica obtida para taxa de corrosão em condições de não formação de filme- estágios iniciais de corrosão (NaCl 3,5%)

Um modelo empírico para média da taxa de corrosão, como função da taxa de condensação e da temperatura superficial, foi desenvolvido com base num conjunto de

dados experimentais (20 condições) de taxa de corrosão durante 20 horas de teste desse trabalho com mais dados experimentais de outro trabalho (11 condições) durante 24 horas (Mohammed, 2018), ambos sob condições de não formação de filme.

O software Matlab foi usado para analisar e interpretar os dados experimentais que abrangeram a faixa de temperatura de superfície entre $8^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 60^{\circ}\text{C}$ e taxas de condensação na faixa de $0,07 < \text{WCR} < 1,12 \text{ mL/m}^2\text{s}$. A seguinte correlação foi descrita para taxa de corrosão média (CR) pela Equação 5-1:

$$CR = 0,6457 - 0,227 * \text{WCR} - 0,01004 * T_s + 0,01066 * T_s^2 * \text{WCR} + 0,08722 * \text{WCR}^2 + 0,0005529 * T_s^2 \quad \text{Equação 5-1}$$

Onde WCR in $\text{mL/m}^2\text{s}$, T_s é a temperatura na superfície interna em ($^{\circ}\text{C}$) e CR é a taxa de corrosão média para TLC em mm/ano .

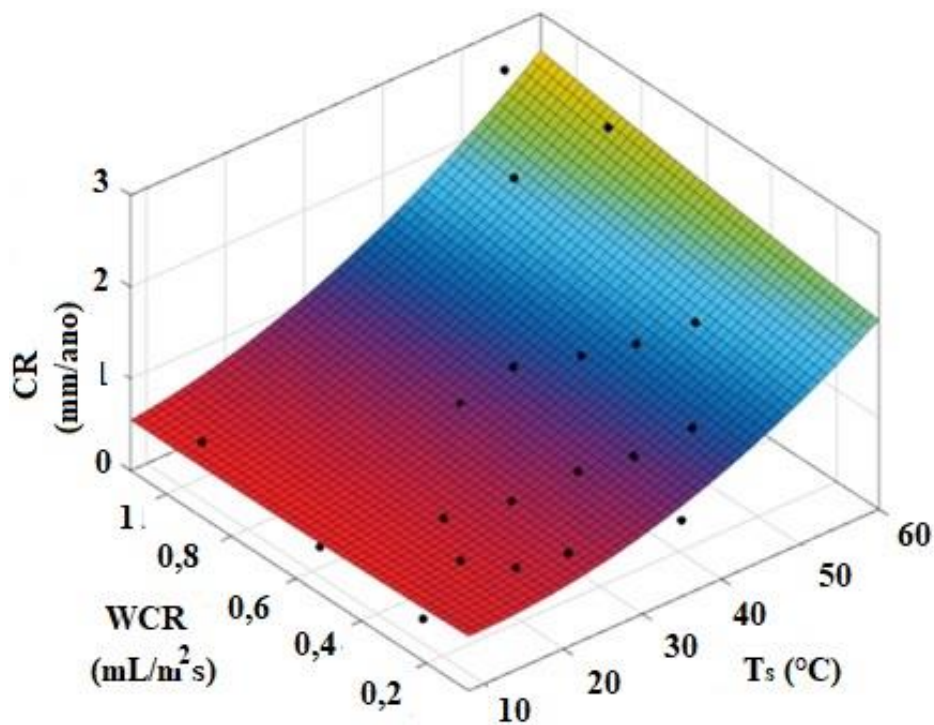


Figura 38: Gráfico do modelo Empírico combinando os efeitos da temperatura superficial, taxas de condensação e taxa de corrosão média em TLC durante 20 horas.

A Figura 38 mostra a superfície produzida pela correlação obtida no modelo empírico proposto nesse estudo, a correlação do modelo e os dados experimentais em geral obtiveram razoável concordância, com um coeficiente de correlação de 0,92.

Baseada na análise de superfície das amostras de perda de massa ao final de cada teste e a resposta da taxa de corrosão, os experimentos desse trabalho foram classificados como não formadores de filme de proteção (após 20 horas de teste). Reconhecido isso, sob certas condições eventualmente filme protetores se formam sobre a superfície do metal, mas estas condições não foram consideradas aqui. Em alguns casos, os ambientes de TLC podem levar tempos significativos (até semanas) até estabilizar (KAEWPRADAP et al., 2012).

Para alguns sistemas, a taxa de corrosão em 20 horas pode aumentar com o tempo para revelar carbeto de ferro (Fe_3C) na geratriz superior da linha. Em outras circunstâncias, a diminuição da taxa de corrosão poderá ocorrer em conjunto com a formação de produtos de corrosão como carbonato de ferro FeCO_3 . No contexto desse estudo, o foco é direcionado aos primeiros estágios da corrosão na ausência da formação de filmes protetivos e ausência de mudanças significativas na superfície do aço (por exemplo, aparecimento de Fe_3C , ou mudanças na molhabilidade devido a textura/rugosidade) as quais devem acentuar a corrosão.

5.4. Efeito da Temperatura Superficial (T_s) e da Taxa de Condensação (WCR) na Taxa de Corrosão (CR) em ambientes de TLC (NaCl 3,5%)

Um desafio ao tentar entender o efeito individual de cada parâmetro na corrosão do aço em sistemas sujeitos a TLC é isolá-los com o objetivo de estudar seu papel específico nas características da dissolução do material. No entanto, é difícil manter exatamente a mesma WCR quando deseja-se variar a T_s para os sistemas de TLC. Esse fato torna as comparações entre diferentes condições um desafio e/ou ambígua em alguns casos.

A adoção de uma formulação empírica para descrever dados formalmente tem a habilidade de desvincular os parâmetros WCR de T_s , permitindo serem feitas conclusões mais robustas, no que diz respeito ao papel de cada parâmetro nos primeiros estágios de dissolução do material. Com base na Equação 5-1, essa relação será discutida nas seções a seguir.

5.5. Efeito da Taxa de Condensação na Taxa de Corrosão média em ambientes de TLC (NaCl 3,5%)

A Figura 39 avalia a interrelação entre os parâmetros T_s , WCR e a taxa de corrosão. Desde que a taxa de renovação da formação de gotas na superfície seja maior que a taxa de condensação, é esperado que a taxa de corrosão aumente significativamente com o aumento na WCR. Entretanto, para baixa T_s (10°C), um incremento na WCR de 0,1 até 1,1 $\text{mL/m}^2\text{s}$ não afeta a taxa de corrosão que vai de 0,59 para 0,57 mm/ano , apesar da ordem de magnitude do aumento na taxa de condensação (WCR). Observando uma temperatura um pouco maior, T_s (25°C), o aumento da WCR de 0,1 até 1,1 $\text{mL/m}^2\text{s}$ afeta pouco a taxa de corrosão que vai de 0,75 até 0,89 $\text{mL/m}^2\text{s}$.

Quando a temperatura da superfície atinge e excede 40°C , o efeito da WCR na taxa de corrosão é bem maior. Para $T_s = 40^\circ\text{C}$ e 55°C , um incremento na WCR de 0,1 até 1,1 $\text{mL/m}^2\text{s}$ aumenta a taxa de corrosão de 1,1 até 1,5 e de 1,8 até 2,3 mm/ano , respectivamente.

Esses dados sugerem que se a temperatura na superfície for suficientemente alta ($>25^\circ\text{C}$), a extensão da corrosão dependerá principalmente da temperatura na superfície (T_s) e será relativamente insensível à taxa de condensação (WCR). Esses resultados concordam fortemente com observações feitas por ISLAM et al. (2016) nas quais os autores reportam que a WCR apenas tem um efeito crítico no processo de TLC quando T_s excede 30°C .

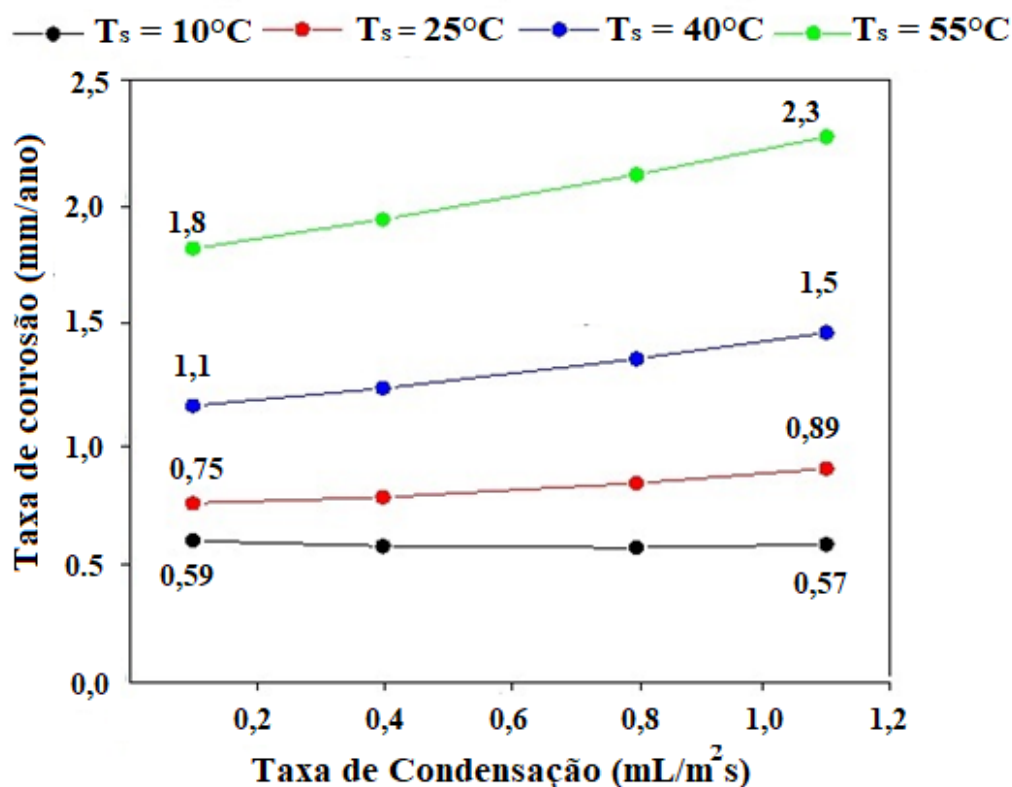


Figura 39: Efeito da taxa de condensação (WCR) na taxa de TLC para diferentes temperaturas da superfície T_s , (pressão total 1 bar).

5.6. Efeito da Temperatura da Superfície na Taxa de Corrosão Média (NaCl 3,5%)

A Figura 40 mostra através da correlação empírica o efeito de T_s em maiores detalhes. É possível observar que a taxa de TLC aumenta com a T_s através de uma dependência exponencial, comportamento esperado em condições de não formação de filme.

Em algumas situações o efeito de T_s supera o efeito da WCR, por exemplo como pode ser observado na baixa WCR de $\sim 0,1 \text{ mL/m}^2\text{s}$, a taxa de corrosão média aumenta de 0,6 para 1,8 mm/ano quando a temperatura da superfície aumenta de 10°C até 55°C . Em WCR de $\sim 1,1 \text{ mL/m}^2\text{s}$, um incremento na temperatura da superfície de 10°C até 55°C acarreta um aumento na taxa de corrosão média de 0,6 até 2,26 mm/ano, respectivamente. Note que, quando a temperatura na superfície (T_s) aumenta, as condições se tornam mais favoráveis para formação de FeCO_3 , e podem levar a significativa redução das taxas de corrosão (BARKER, 2018). É importante notar que o

efeito da exposição a longo prazo, especialmente em alta T_s e baixa taxa de condensação não é considerado nesse estudo, mas parece ser menos significativo se comparado aos testes de curto prazo, conforme sugere a literatura sobre testes de longos períodos (ISLAM et al. 2016).

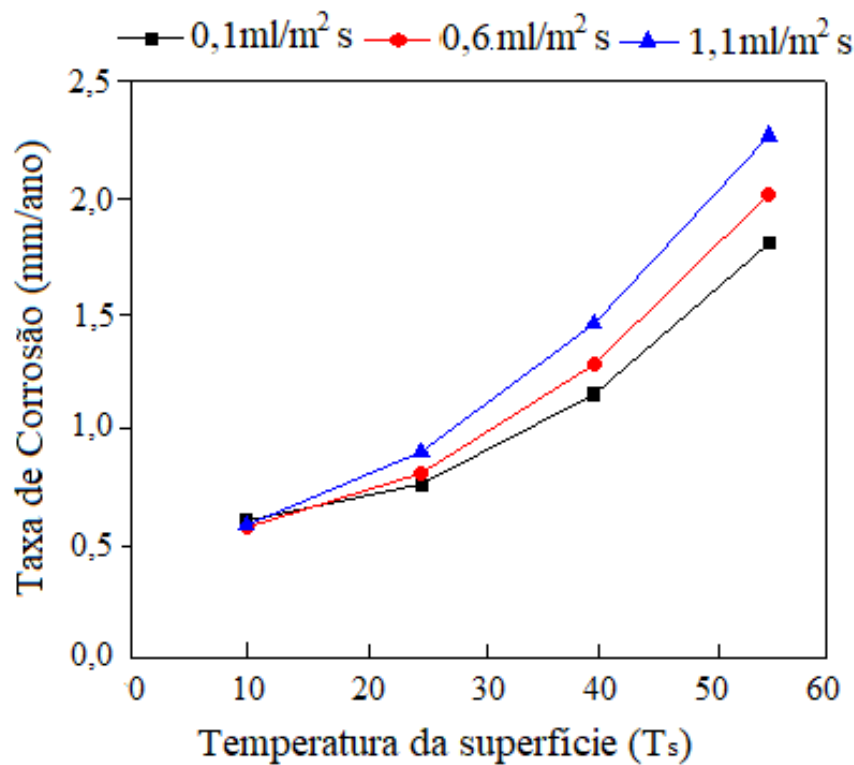


Figura 40: Efeito da temperatura da superfície, T_s , na taxa de TLC para diferentes taxas de condensação - WCR, (pressão total de 1 bar).

5.7. Ensaios Eletroquímicos (NaCl 3,5%)

5.7.1. Interpretação dos testes de Resistência a Polarização Linear (RPL) e Espectroscopia por Impedância Eletroquímica (EIE)

RPL e EIE foram as técnicas eletroquímicas escolhidas para conjuntamente possibilitar o acompanhamento instantâneo da corrosão no ambiente de TLC. O procedimento usado na análise dos dados coletados através dessas técnicas será descrito nas seções a seguir. Os gráficos de Nyquist obtidos nos testes de impedância possibilitaram a obtenção da resistência da solução condensada na posição de topo (R_s), a resistência de transferência de carga (R_{ct}) e a resistência à polarização linear (R_p) como

indicado na Figura 41 que apresenta uma das condições estudadas ($T_g = 60^\circ\text{C}$ e $T_s = 49,5^\circ\text{C}$).

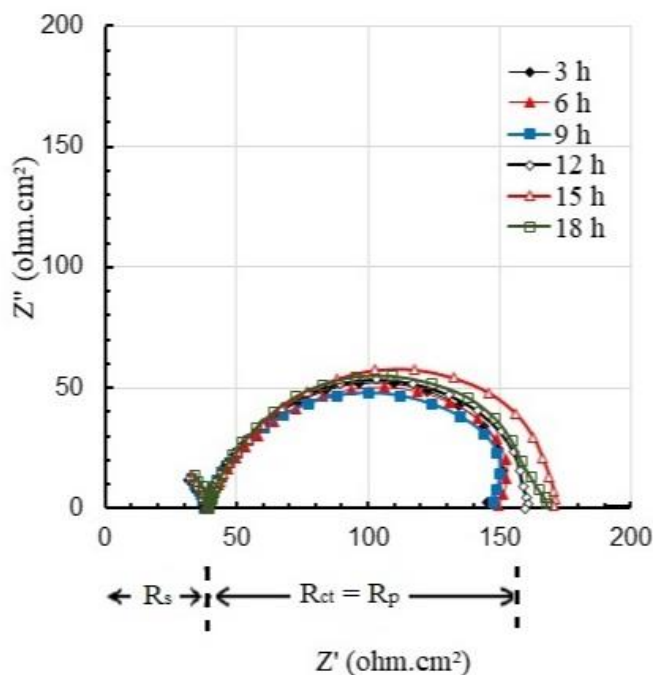


Figura 41: Gráfico de Nyquist obtido por EIE na condição de $T_g = 60^\circ\text{C}$ e $T_s = 49,5^\circ\text{C}$ em diferentes períodos do teste ao longo 20 horas de experimento adaptada de Carvalho et al., (2019).

Assim como discutido previamente na apresentação dos materiais e métodos, a taxa de corrosão obtida no ensaio de RPL foi calculada pela subtração de (R_s) a partir de (R_p) no intuito de corrigir a baixa condutividade do condensado e obter um resultado mais preciso. O gráfico das curvas de EIE apresentado na Figura 41 mostra resultados típicos dos experimentos de TLC avaliados nesse estudo.

5.7.2. Cálculo das curvas de Tafel e coeficientes de Stern-Geary

Medidas de Tafel foram usadas para determinar os coeficientes de Stern-Geary, os quais possibilitam maior precisão na conversão de R_p (encontrada pelo ensaio de RPL) numa correta taxa de corrosão, expressa em mm/ano. As curvas de Tafel foram adquiridas ao final dos testes de 20 horas devido à natureza destrutiva da superfície do eletrodo durante a aquisição das curvas. O gráfico correspondente as medidas potenciodinâmicas coletadas à temperatura do gás de 40°C e temperatura de superfície

35°C é apresentado na Figura 42 como exemplo, e indica a reprodutibilidade dos dados. As curvas de Tafel foram produzidas em medidas de mV/década (onde a década é associada à escala logarítmica do eixo da densidade de corrente).

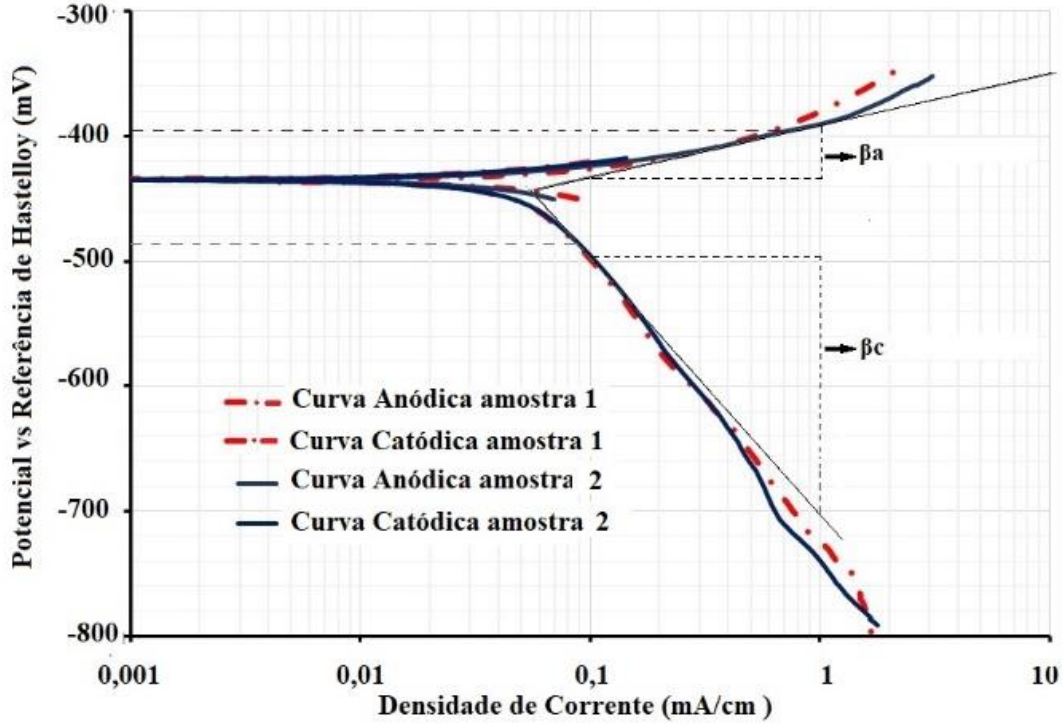


Figura 42: Curvas de Tafel para temperatura do gás, $T_g = 40^\circ\text{C}$ e temperatura de superfície. $T_s = 35^\circ\text{C}$, coletado ao final do período de teste de 20 horas adaptada de Carvalho et al., (2019).

Antes de determinar as constantes de Tafel, cada uma das curvas foi corrigida com base na resistência da solução através da Equação 5-2:

$$E_{\text{corrigido}} = E_{\text{aplicado}} - R_s * i_{\text{corr}} \quad \text{Equação 5-2}$$

Onde $E_{\text{corrigido}}$ é o potencial corrigido (em mV), E_{aplicado} é o potencial aplicado (em mV), R_s é a resistência da solução (em $\Omega \cdot \text{cm}^2$) obtida usando a medida da EIE no final do experimento e i_{corr} é densidade de corrente de corrosão (em mA/cm^2).

Após essa correção, as constantes anódica (β_a) e catódica (β_c) em mV/década podem ser encontradas simplesmente através do gradiente das curvas anódica e catódica

na região linear da curva E-log(i). Os valores calculados do coeficiente de Stern-Geary estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Coeficiente de Stern-Geary para as diferentes temperaturas do gás e de superfície adaptada de Carvalho et al., (2019).

$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_s(^{\circ}\text{C})$	β_a (mV/década)	β_c (mV/década)	B
$40 \pm 0,5$	$8,00 \pm 1,0$	83	420	30
$40 \pm 0,5$	$35,0 \pm 0,5$	35	202	13
$50 \pm 0,5$	$18,0 \pm 1,5$	52	425	20
$50 \pm 0,5$	$40,5 \pm 1,5$	70	277	24
$60 \pm 0,5$	$30,5 \pm 1,0$	42	350	16
$60 \pm 0,5$	$40,0 \pm 1,0$	52	347	20
$60 \pm 0,5$	$49,5 \pm 0,5$	65	265	23
$70 \pm 0,5$	$48,0 \pm 1,0$	50	385	19
$70 \pm 0,5$	$60,0 \pm 1,0$	50	260	18

5.7.3. Medidas instantâneas de Corrosão

Uma comparação entre os resultados de taxa de corrosão obtidos por perda de massa e a média dos valores capturados ao longo de 20 horas de teste eletroquímico pela técnica de RPL em diferentes condições de troca térmica está apresentado na Tabela 6 e Figura 43.

Os testes eletroquímicos produziram taxas de corrosão médias similares comparados aos valores obtidos por perda de massa nas mesmas condições, indicando confiabilidade das taxas de TLC obtidas eletroquimicamente. A média de erro calculada entre as duas técnicas foi 16,68% com desvio padrão de 8,46%. A partir dos dados apresentados na Tabela 6, é possível observar a correlação entre os valores obtidos para TLC usando testes eletroquímicos e aqueles por análise gravimétrica (perda de massa). Os valores obtidos pela técnica de RPL foram geralmente maiores do que aqueles por perda de massa, particularmente quando a taxa de corrosão é mais elevada ou quando T_s se direcionava para valores mais altos. Esse fato pode ser relacionado a oscilação dos valores individuais de taxa de corrosão durante o período de teste, característica presente

principalmente em temperaturas mais altas. Logo, percebe-se a necessidade de testes que avaliem continuamente os aspectos relacionados a corrosão por TLC, pois nem sempre a média obtida por perda de massa reflete o que realmente acontece na realidade.

Tabela 6: Comparação entre os resultados de taxa de corrosão por perda de massa e RPL adaptada de Carvalho et al., (2019).

Temperaturas (°C)		Taxa de Corrosão (mm/ano)				Diferença entre as duas técnicas (%)
T _g	T _s	R _p *	R _s **	RPL	Perda de massa	
40	8,0	651,50	108,90	0,64 ± 0,08	0,66 ± 0,13	2
50	18,0	267,13	23,16	0,62 ± 0,12	0,76 ± 0,04	18
40	35,0	487,60	89,81	0,59 ± 0,05	0,83 ± 0,08	19
60	30,5	219,14	39,91	0,73 ± 0,10	0,95 ± 0,03	23
70	48,0	379,58	117,30	1,75 ± 0,07	1,39 ± 0,20	26
50	40,5	235,59	81,95	1,60 ± 0,11	1,40 ± 0,13	20
60	40,0	184,09	39,16	1,42 ± 0,15	1,44 ± 0,33	1
60	49,5	231,04	101,13	1,91 ± 0,08	1,72 ± 0,19	11
70	60,0	145,87	64,17	2,74 ± 0,24	2,19 ± 0,17	25
Erro médio e desvio padrão (%)						16,11 ± 9,38

* R_p antes da correção pela resistência da solução (R_s).

** R_s médio obtido pelos ensaios de Impedância eletroquímica.

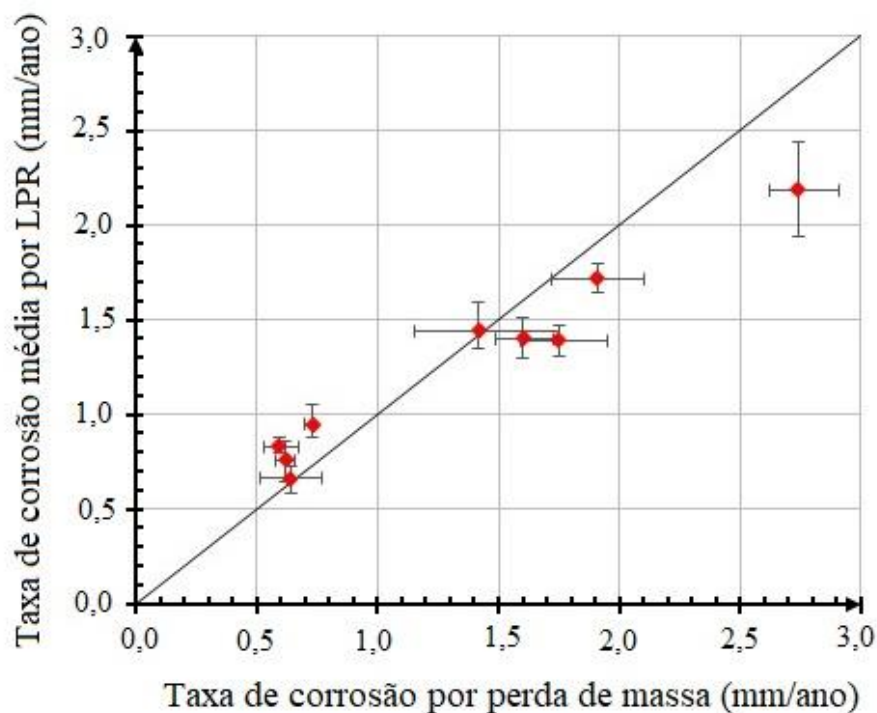


Figura 43: Comparação dos resultados médios obtidos por RPL durante 20 horas de testes em diferentes condições e os resultados obtidos por perda de massa nas mesmas condições adaptada de Carvalho et al., (2019).

Uma limitação significativa da metodologia dos testes gravimétricos é que esta não tem o potencial de capturar mudanças instantâneas na taxa de corrosão, diferentemente das medidas eletroquímicas feitas em tempo real como por exemplo Resistência à Polarização Linear – RPL.

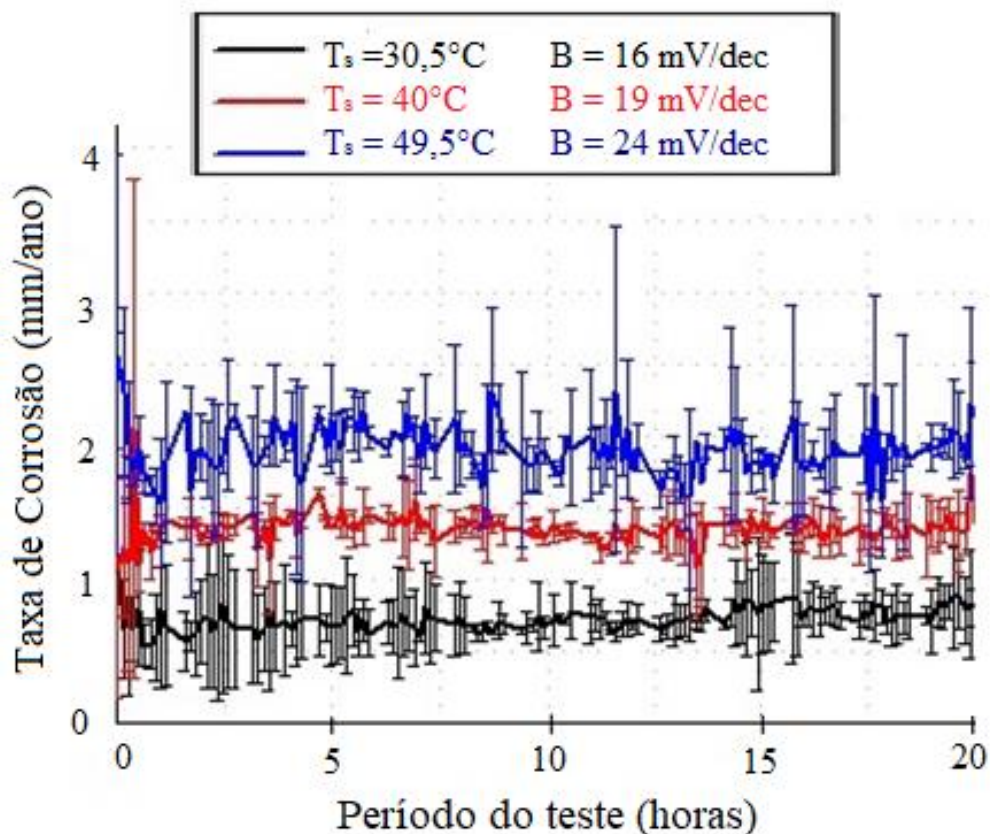


Figura 44: Taxas de corrosão obtidas por teste eletroquímico de RPL nas diferentes condições: $T_g = 60^\circ\text{C}$ e T_s ($30,5^\circ\text{C}$; 40°C e $49,5^\circ\text{C}$) adaptada de Carvalho et al., (2019).

Em condições de TLC, a capacidade da técnica de RPL em monitorar eventos instantâneos pode ser percebida através da Figura 44, a qual apresenta os resultados de taxas de corrosão obtidos para temperatura de gás $T_g = 60^\circ\text{C}$ em diferentes temperaturas de superfície ($30,5^\circ\text{C}$; 40°C e $49,5^\circ\text{C}$). O gráfico mostra claramente flutuações da taxa de corrosão em função do tempo em cada condição de teste. Pode-se notar que, nas condições avaliadas, quanto mais altas as temperaturas de superfície, maiores as taxas de corrosão. Nesses testes não foi encontrada evidência de formação de filme protetor para as temperaturas mais altas (durante as 20 horas do teste eletroquímico), portanto nenhuma diminuição da taxa de corrosão foi também observada.

5.7.4. Respostas dos minieletródos às mudanças em condições de operação

Com o objetivo de observar e demonstrar a capacidade dos minieletródos e a célula de TLC em simular e responder instantaneamente às mudanças nas taxas de

corrosão durante operação, foi montado um experimento eletroquímico no qual a temperatura do gás foi progressivamente escalonada em 5 degraus pela alteração , aumentando ou diminuindo 10 °C na temperatura do gás a cada 8 horas de teste, gerando um teste de 40 horas no total.

A resposta dos minieletródos às alterações das condições testadas está apresentada na Figura 45 com os respectivos coeficientes de Stern-Geary aplicados em cada etapa do teste de 40 horas, como indicado no gráfico. A Figura 45 indica que o sistema de teste de TLC pode responder adequadamente às mudanças nas condições operacionais e assim promover uma melhor compreensão de fatores críticos que afetam o mecanismo de corrosão do aço carbono no ambiente de TLC.

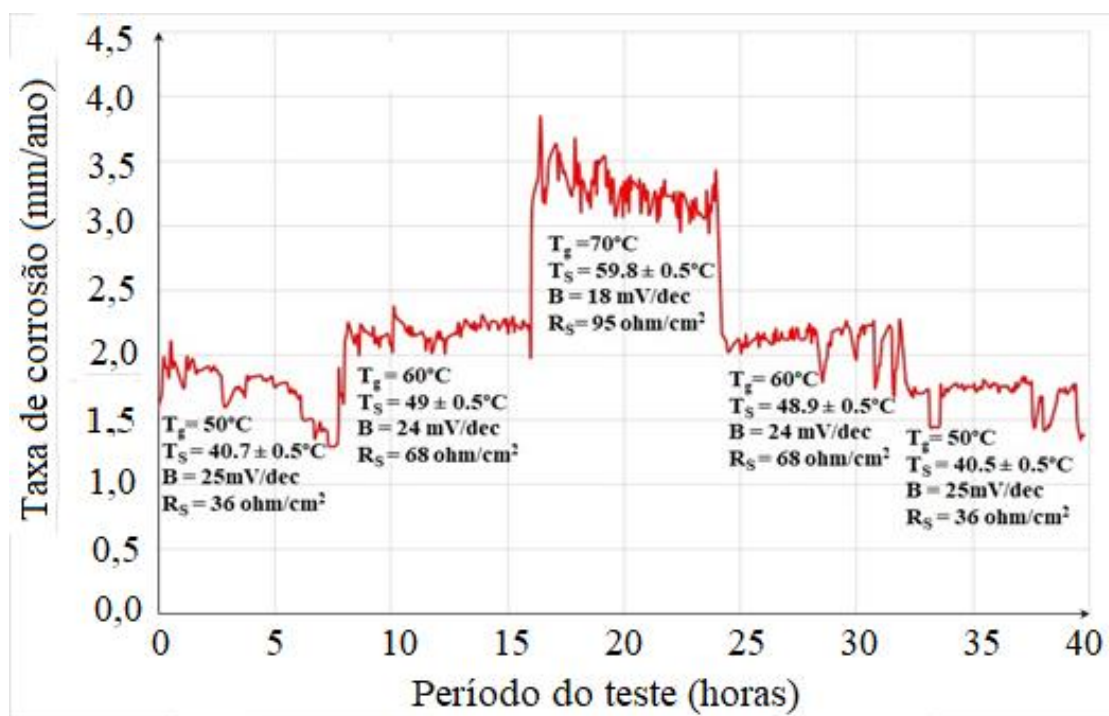


Figura 45: Resposta de corrosão dos minieletródos submetidos a teste com alterações de 10 °C na temperatura do gás a cada 8 horas adaptada de Carvalho et al., (2019).

Os resultados apresentados validam a nova célula eletroquímica de TLC e os minieletródos projetados nesse trabalho. A aplicação dos eletrodos em miniatura também foi capaz de superar o desafio de capturar medidas no pequeno volume de solução condensada na posição típica de TLC, oferecendo resultados comparáveis aos tomados por perda de massa. A técnica permite o monitoramento das taxas de corrosão

instantaneamente e em função do tempo, as quais tem importância fundamental para ampliar o conhecimento sobre inibição química, formação de filme protetivos, estabilidade de filmes e outros mecanismos. Logo, a técnica desenvolvida tem o potencial de promover uma compreensão mais ampla sobre os processos e mecanismos de TLC.

5.7.5. Características da Corrosão dependentes do tempo - analisadas a partir de testes Eletroquímicos

A taxa de condensação (WCR) e a temperatura da superfície (T_s) foram variadas sistematicamente para determinar o seu efeito na taxa de corrosão do aço carbono API 5L X65 como uma função do tempo num período de testes de 20 h. As Figura 46 mostra exemplos das taxas de corrosão *in situ* determinadas por medidas de RPL durante esse período.

Observando o conjunto de todos os experimentos, uma ou duas tendências distintas foram identificadas como resposta de corrosão às variações nos parâmetros WCR e T_s . Ou a taxa de corrosão permanecia razoavelmente estável ao longo do tempo, ou a taxa de corrosão respondia oscilando em torno de um valor médio ao longo das 20 horas de experimento, com picos marcados e periodicidade distinta, geralmente observados em temperaturas de superfície mais altas. As respostas de TLC apresentadas na Figura 46 oferecem uma seleção de resultados que mostra os dois cenários.

Para $T_g = 40^\circ\text{C}$ Figura 46(a), a taxa de corrosão permanece estável com o tempo para $T_s = 8$ e 35°C , apresentando valores similares para cada teste em torno de ($\sim 0,64$ mm/ano). Esse comportamento pode ser relacionado a baixa temperatura de superfície $T_s = 8^\circ\text{C}$ em conjunto com a taxa de condensação de $\text{WCR} = 0,21 \text{ mL/m}^2\text{s}$. Quando a temperatura de superfície foi de $T_s = 35^\circ\text{C}$ (com $T_g = 40^\circ\text{C}$) foi observada ainda uma taxa de corrosão significativamente baixa ($0,64$ mm/ano) a qual pode ser atribuída ao baixo valor na taxa de condensação, nesse caso $\text{WCR} (\sim 0,07 \text{ mL/m}^2\text{s})$.

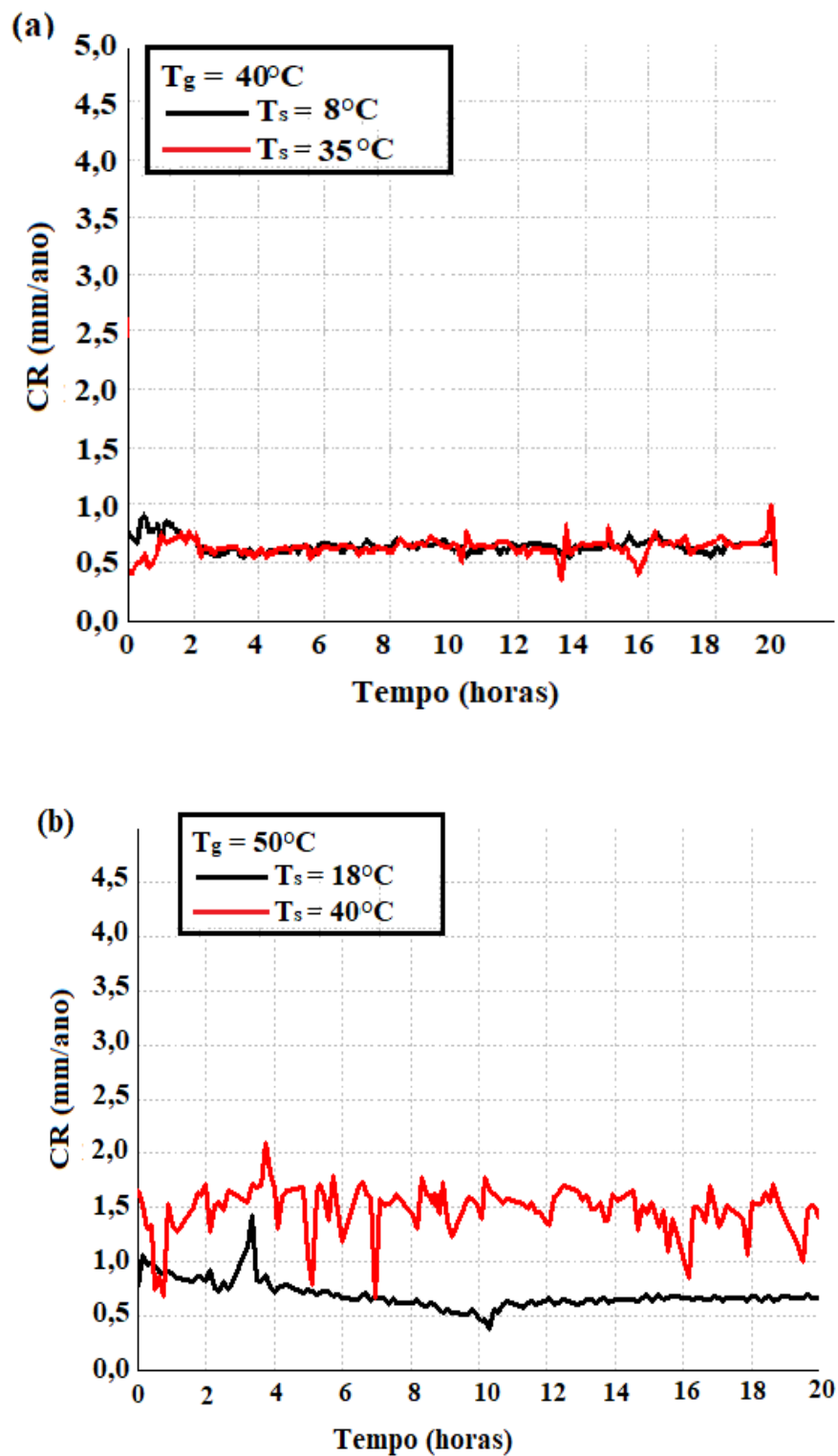


Figura 46: Taxas de corrosão instantâneas medidas por RPL: (a) $T_g = 40^\circ\text{C}$ e (b) 50°C , contra o tempo em diferentes temperaturas da superfície.

Para $T_g = 50^\circ\text{C}$ e $T_s = 18^\circ\text{C}$ resultado apresentado na Figura 46 (b), a taxa de corrosão média aumenta mais que duas vezes ($\sim 0,62$ e $1,6$ mm/ano, respectivamente), com a modificação da temperatura da superfície de $T_s = 18^\circ\text{C}$ para $T_s = 40^\circ\text{C}$. É possível perceber em $T_s = 40^\circ\text{C}$, a maior instabilidade da TLC com o tempo, se comparada com os exemplos anteriores.

Na Figura 47, a taxa de corrosão apresenta comportamento semelhante ao da Figura 46 (b). Para $T_g = 60^\circ\text{C}$ a média da taxa de corrosão aumenta de $0,73$ para $1,91$ mm/ano quando a temperatura da superfície aumenta de 30°C para 49°C . É importante notar que, quanto mais se aumenta a temperatura da superfície, maior é a instabilidade na taxa de corrosão, a qual apresenta grande quantidade de picos.

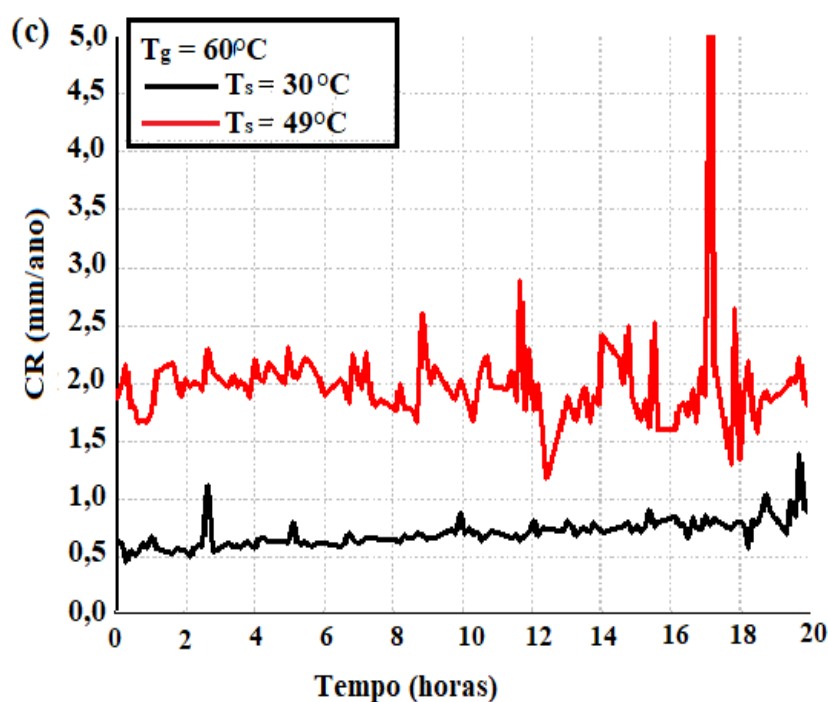


Figura 47: Taxa de corrosão instantânea medidas por RPL, em $T_g = 60^\circ\text{C}$, contra o tempo em diferentes temperaturas da superfície.

Esse aspecto do efeito da temperatura da superfície é evidente em $T_g = 70^\circ\text{C}$ (Figura 48), onde as temperaturas da superfície são mais altas que nos outros exemplos sendo fácil observar que para esse tipo de perfil de taxa de corrosão, a média não é uma boa representação dos mecanismos de TLC. Esse último exemplo, é um forte indicativo

da importância de acompanhar medidas instantâneas de TLC com o tempo, o que foi um desafio até agora.

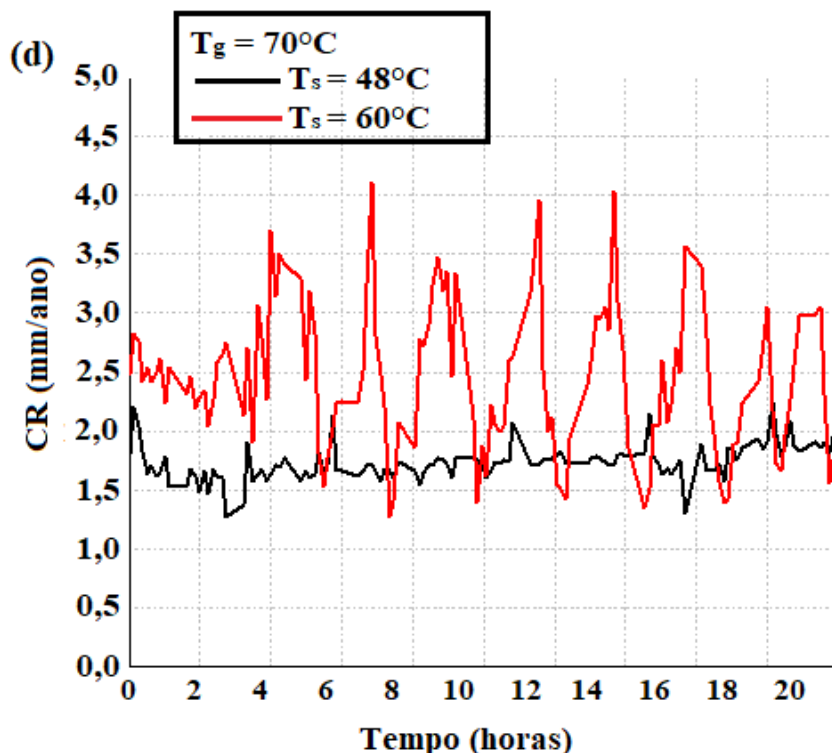


Figura 48: Taxas de corrosão instantâneas medidas por RPL em $T_g = 70^\circ\text{C}$, contra o tempo em diferentes temperaturas da superfície.

5.8. Análise de superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), (NaCl 3,5%)

Para uma avaliação mais detalhada, as análises de superfície foram realizadas após 20 horas de testes na célula de TLC. A Figura 49 mostra imagens obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, para 5 diferentes temperaturas superficiais e taxas de condensação (WCR). Foi possível verificar que houve aumento do dano por corrosão nas amostras à medida que a temperatura superficial aumentava, apesar da taxa de condensação diminuir. Mostrando assim o efeito da temperatura da amostra sendo mais efetivo que o da taxa de condensação.

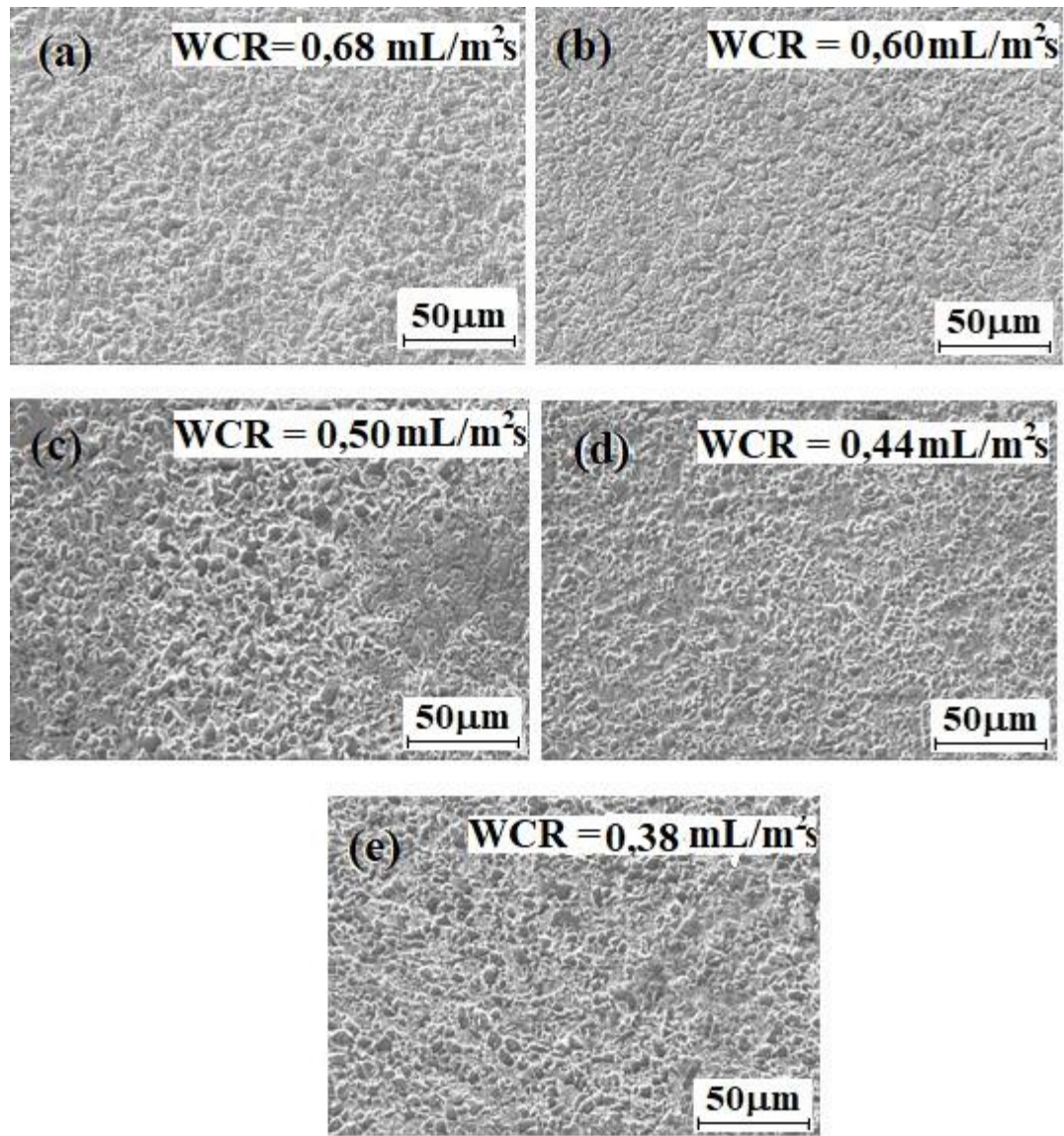


Figura 49: MEV da superfície do aço X65 após ensaios de TLC em 20 horas á $T_g = 60^\circ\text{C}$ e com diferentes temperaturas superficiais: (a) $T_s = 30,5^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 35,5^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 40^\circ\text{C}$, (d) $T_s = 44,5^\circ\text{C}$ e (e) $T_s = 49,5^\circ\text{C}$.

Foram realizados também, testes em diferentes períodos de tempo (20 horas, 72 horas e 120 horas) onde foi possível perceber a dissolução preferencial da ferrita, que é menos resistente ao ambiente corrosivo do que Fe_3C , isso torna-se bastante evidente nos períodos maiores ou com mais dissolução acumulada.

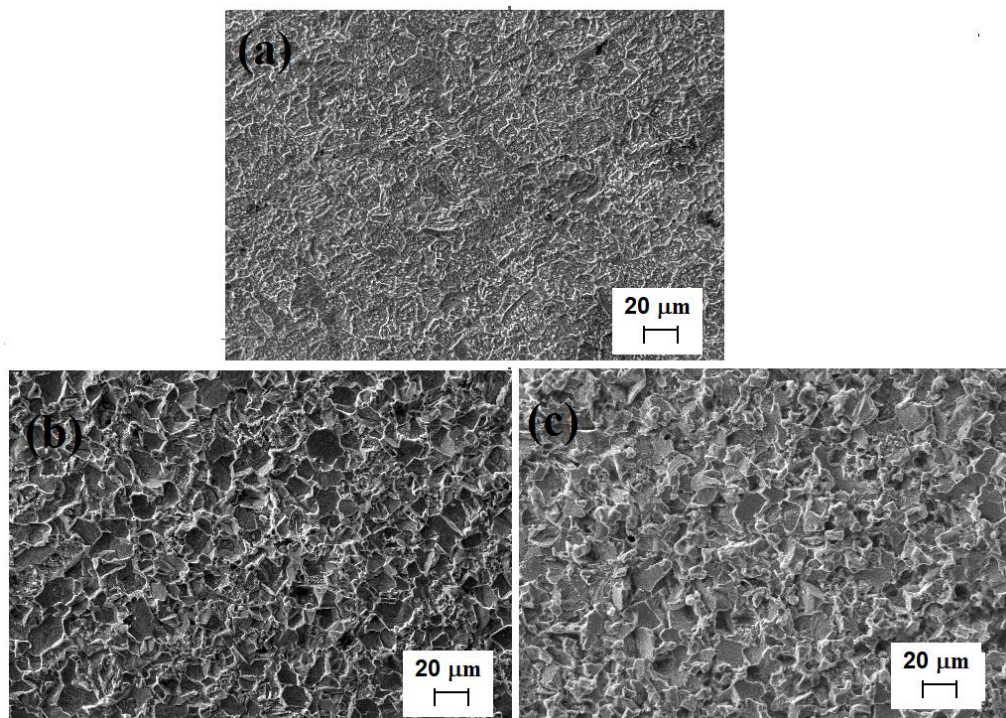


Figura 50: Superfície de corrosão após: (a) 20 horas, (b) 72 horas e (c) 120 horas na condição de $T_g = 60^\circ\text{C}$ e $\text{WCR} = 0,60 \text{ mL/m}^2\text{s}$.

A seção transversal da amostra em diferentes temperaturas do gás, 40°C e 60°C , para os testes de 120 horas de duração está apresentada na Figura 51. Não foi constatada a presença de pites, e um maior dano na superfície notado para temperatura do gás de 60°C , indicando corrosão uniforme em todo o conjunto de condições analisadas.

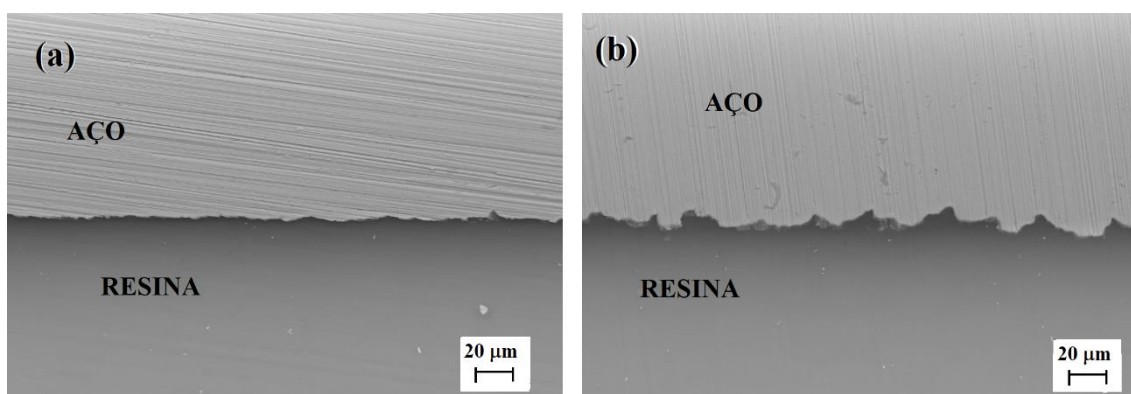


Figura 51: Imagem de MEV da seção transversal da amostra em diferentes temperaturas do gás para os testes de 120 horas de duração (a) $T_g = 40^\circ\text{C}$ e $\text{WCR} = 0,21 \text{ mL/m}^2\text{s}$ (b) $T_g = 60^\circ\text{C}$ e $\text{WCR} = 0,60 \text{ mL/m}^2\text{s}$.

5.9. Análise de superfície por Interferometria (NaCl 3,5%)

Imagem de interferometria das temperaturas menores, é apresentada na Figura 52 em $T_g = 40^\circ\text{C}$, na qual as gotículas são visivelmente menores e uniformemente distribuídas (Shant, 2015), e o resultado da corrosão é mais uniforme.

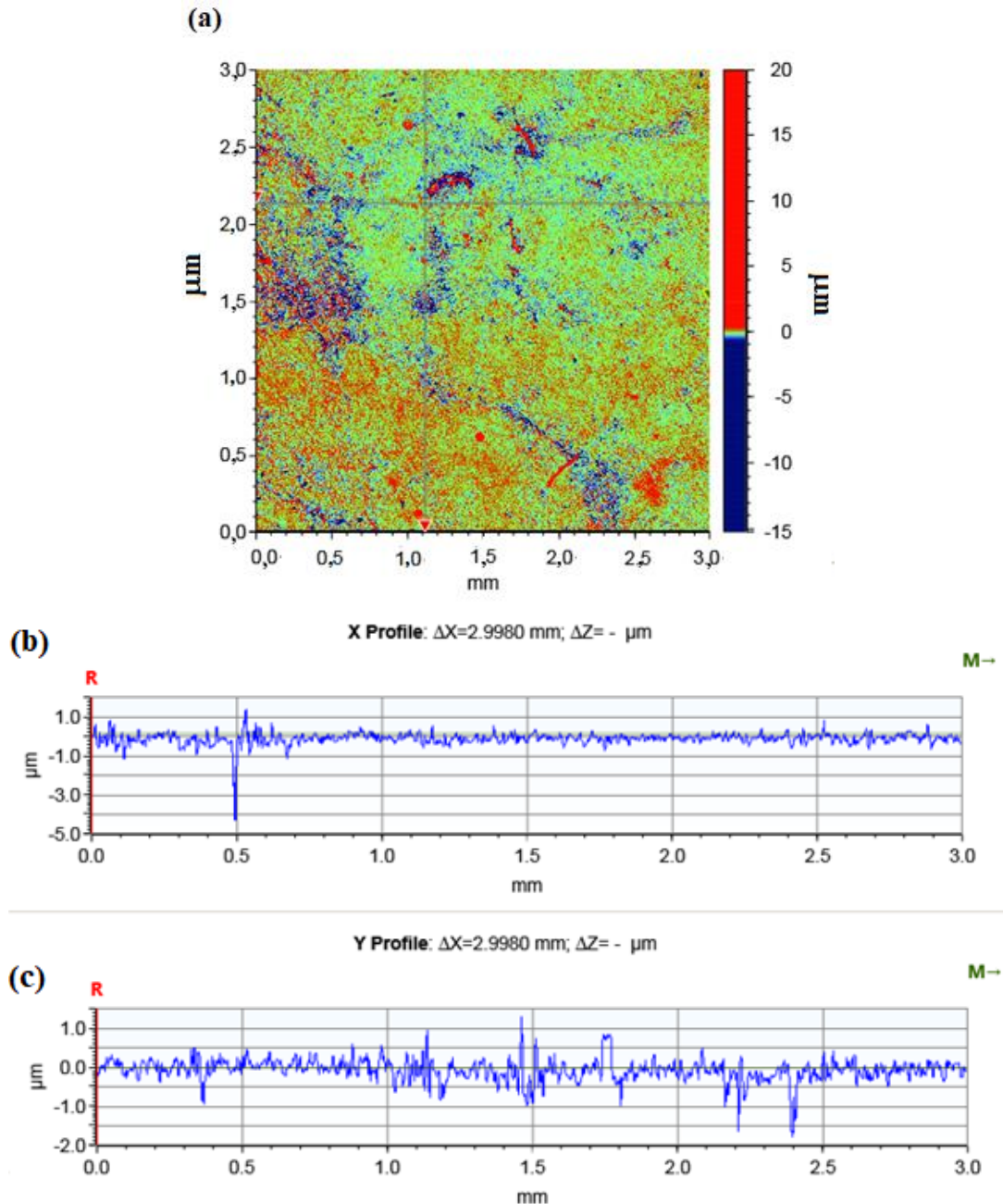


Figura 52: Interferometria teste de 20 horas, nas seguintes condições $T_g = 40^\circ\text{C}$, $T_s = 8^\circ\text{C}$ e $\text{WCR} = 0,21 \text{ mL/m}^2\text{s}$. Perfis de profundidade: (a) eixo x e (b) eixo y.

O perfil da distribuição das gotas do condensado para temperaturas de superfícies maiores, como exemplo na análise por interferometria (Figura 53). em $T_g = 70^\circ\text{C}$, torna-se evidente e marcado na superfície corroída mostrando que o dano se torna maior para temperaturas de superfície maiores. Não foi observada precipitação de filmes de corrosão sob as condições testadas. Esses resultados foram compatíveis com os testes de perda de massa e eletroquímicos.

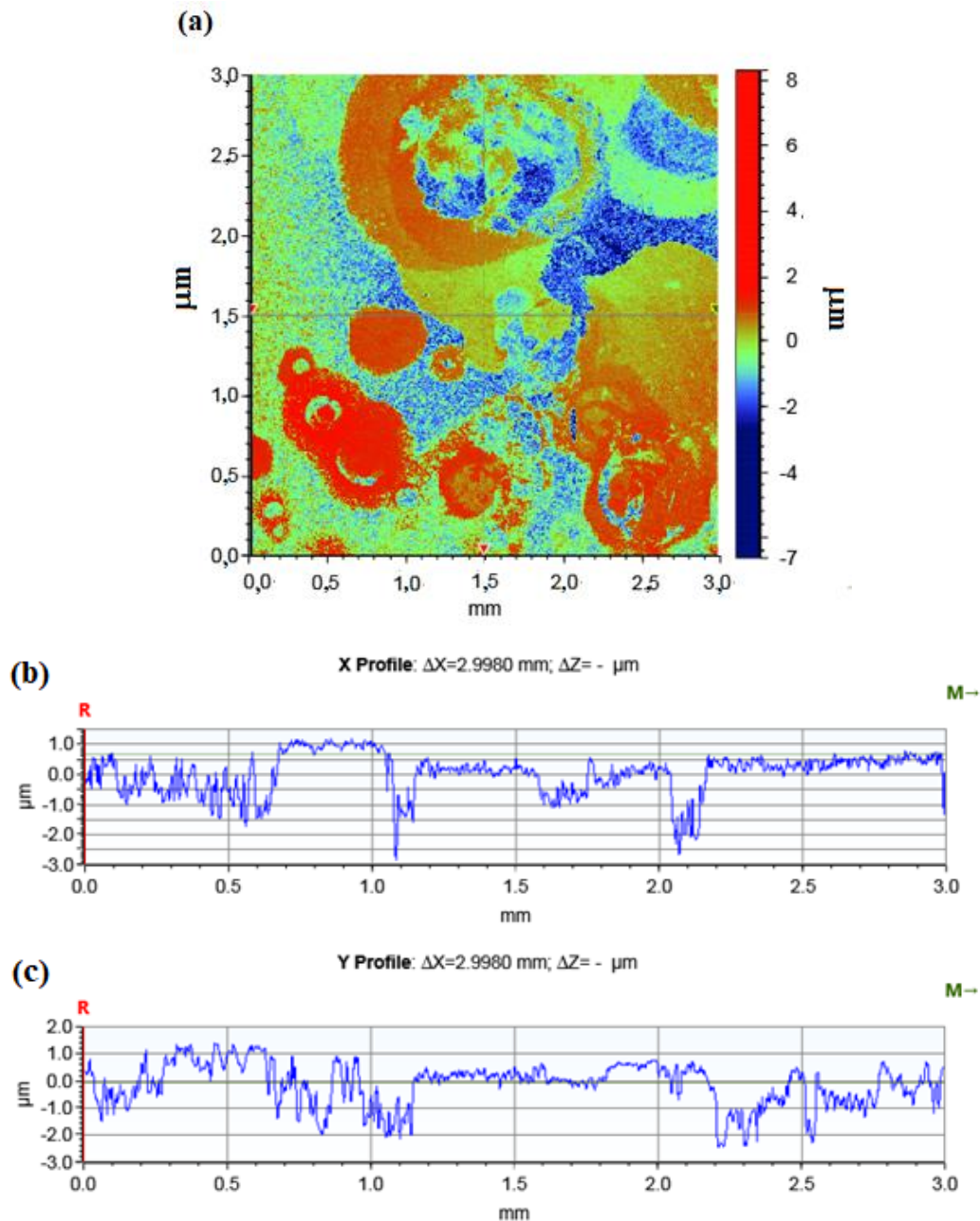


Figura 53: Interferometria teste de 20 horas, nas seguintes condições: (a) $T_g = 70^\circ\text{C}$, $T_s = 48^\circ\text{C}$ e $\text{WCR} = 1,03 \text{ mL/m}^2\text{s}$. Perfis de profundidade: (a) eixo x e (b) eixo y.

5.10. Presença de Ácido Acético (HAc)

5.10.1. Taxa de condensação e pH

As taxas de condensação e de corrosão por perda de massa, encontradas para cada condição de teste, estão apresentadas na Tabela 7. A presença de HAc não alterou significativamente as taxas de condensação em nenhuma das condições estudadas. Até o momento não foi reportado os efeitos da presença do ácido acético nas taxas de condensação em TLC.

Tabela 7: Taxas de condensação e de corrosão por perda de massa para os testes com e sem ácido acético.

T _g (°C)	NaCl 3,5%		NaCl 3,5% + 1000ppm HAc		NaCl 3,5% + 2000ppm HAc	
	T _s (°C)	WCR (mL/m ² s)	T _s (°C)	WCR (mL/m ² s)	T _s (°C)	WCR (mL/m ² s)
40	8,00 ± 1,0	0,21	8,80 ± 1,0	0,21	8,80 ± 1,0	0,20
50	18,0 ± 1,5	0,38	21,30 ± 1,5	0,33	23,05 ± 1,5	0,36
60	30,5 ± 1,0	0,66	30,98 ± 1,0	0,61	27,45 ± 1,5	0,57
70	48,0 ± 1,0	1,03	48,00 ± 1,0	0,92	47,50 ± 1,0	0,98
40	35,0 ± 0,5	0,07	35,27 ± 0,5	0,07	33,85 ± 1,5	0,07
50	40,5 ± 1,5	0,17	41,90 ± 1,5	0,15	42,00 ± 1,5	0,18
60	49,5 ± 0,5	0,38	50,00 ± 1,0	0,35	50,60 ± 1,0	0,37
70	60,0 ± 1,0	0,69	60,50 ± 1,0	0,62	59,40 ± 1,0	0,61

Amostras da solução, após saturada com CO₂ e atingida a condição de teste, foram coletadas e analisadas no início do experimento. O condensado foi coletado periodicamente para cada condição e também analisado em termos de pH com auxílio de um sensor de pH. A

Tabela 8 mostra os resultados obtidos para os testes com e sem presença de ácido acético.

Nos testes sem a presença de ácido acético, o pH da solução variou entre 3,78 e 4,33, enquanto para o condensado obteve-se valores um pouco maiores variando entre 4,78 e 5,20. Observando os testes na presença de 1000 ppm de ácido acético o pH da solução estava dentro da faixa de 2,98 e 3,20 enquanto o condensado mostrou novamente valores maiores entre 3,72 e 4,47. O mesmo comportamento pode ser observado para testes com 2000 ppm de HAc onde o pH da solução encontrava-se entre 2,90 e 3,10 enquanto os valores do pH do condensado variava no intervalo de 3,40 e 4,60.

Tabela 8: Análise de pH da solução inicial e pH médio do condensado com e sem a presença de ácido acético

WCR (ml/m²s)	pH Solução			pH Condensado		
	HAc na solução inicial(ppm)					
	0	1000	2000	0	1000	2000
0,21	4,04	3,09	2,90	4,98	4,11	3,90
0,38	4,06	3,25	2,90	5,02	4,47	3,60
0,66	4,13	3,36	3,00	5,15	3,77	3,60
1,03	4,32	3,26	3,00	5,20	3,72	3,40
0,07	4,02	2,96	3,00	4,72	4,16	4,60
0,17	4,05	3,15	3,10	4,80	4,26	3,78
0,38	4,04	3,17	3,00	4,76	4,46	3,60
0,69	3,78	3,20	3,00	4,15	3,90	3,50

Acredita-se que o incremento observado no pH do condensado em relação a solução de teste inicial é devido a presença dos íons de Fe⁺² dissolvidos no condensado pela dissolução do metal no ambiente corrosivo. Nenhuma formação de filme foi observada para os testes na ausência de ácido acético. Estes valores não foram suficientes para saturar o condensado e possibilitar precipitação de filme de carbonato nas condições estudadas.

5.10.2. Perda de Massa

A Tabela 9 apresenta os resultados de taxas de corrosão por perda de massa para os testes com e sem a presença de ácido acético. A adição de 1000ppm e 2000ppm de ácido acético (HAc) na solução salina resultou no aumento das taxas de corrosão em até 99% e 185%, respectivamente, quando comparados com os testes nas mesmas condições sem a presença de HAc, como podemos observar Figura 54 e Tabela 9.

Tabela 9: Taxas de corrosão obtidas por perda de massa para diversas condições, com e sem ácido acético

		NaCl 3,5%	NaCl 3,5% + 1000 ppm HAc	NaCl 3,5% + 2000 ppm HAc
T_g (°C)	T_s (°C)	CR (mm/ano)	CR (mm/ano)	CR (mm/ano)
$40 \pm 0,5$	$8,00 \pm 1,0$	$0,66 \pm 0,13$	$0,66 \pm 0,09$	$1,10 \pm 0,11$
$50 \pm 0,5$	$18,0 \pm 1,5$	$0,76 \pm 0,04$	$1,26 \pm 0,17$	$1,85 \pm 0,10$
$60 \pm 0,5$	$30,5 \pm 1,0$	$0,95 \pm 0,03$	$1,89 \pm 0,32$	$2,26 \pm 0,12$
$70 \pm 0,5$	$48,0 \pm 1,0$	$1,72 \pm 0,19$	$2,88 \pm 0,29$	$4,91 \pm 0,14$
$40 \pm 0,5$	$35,0 \pm 0,5$	$0,83 \pm 0,21$	$1,19 \pm 0,22$	$1,31 \pm 0,19$
$50 \pm 0,5$	$40,5 \pm 1,5$	$1,40 \pm 0,13$	$1,29 \pm 0,19$	$2,34 \pm 0,07$
$60 \pm 0,5$	$49,5 \pm 0,5$	$1,44 \pm 0,30$	$2,44 \pm 0,30$	$3,26 \pm 0,14$
$70 \pm 0,5$	$60,0 \pm 1,0$	$2,19 \pm 0,17$	$3,74 \pm 0,23$	$4,31 \pm 0,02$

Apesar de não ter sido encontrada correlação entre a taxa de condensação, a taxa de corrosão e o pH, os testes de perda de massa apontam para o aumento na taxa de corrosão na presença de ácido acético devido à alteração na corrosividade do meio. Pois como já foi visto anteriormente, a presença de HAc não altera significativamente as taxas de condensação em comparação aos testes sem HAc.

A Figura 54 apresenta a comparação dos resultados de taxa de corrosão versus taxa de condensação para ensaios com e sem a presença de ácido acético, dele podemos perceber que nas amostras testadas à temperatura de gás de 70°C, quando WCR estava em torno de 0,95 ml/m²s a presença de 1000ppm de HAc aumenta a CR de 1,72 mm/ano para 2,88 mm/ano, contra 4,98 mm/ano com 2000ppm de HAc. Já quando WCR é um pouco mais baixo, em torno de 0,69 ml/m²s, a CR passa de 2,19 mm/ano sem HAc para 3,74 mm/ano com 1000ppm de HAc, enquanto aumenta para 4,31mm/ano com 2000ppm de HAc.

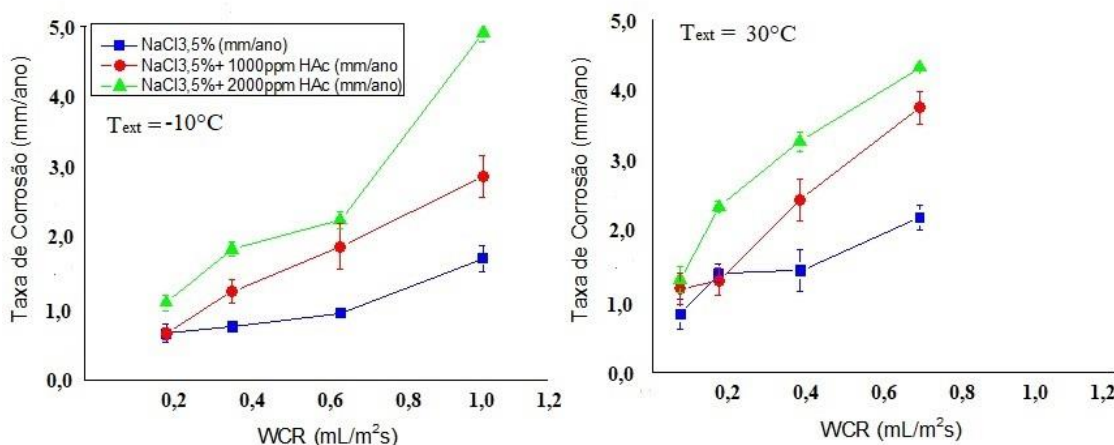


Figura 54: Gráficos comparativos dos resultados de taxa de corrosão por perda de massa e taxas de condensação, com e sem ácido acético, com temperaturas externas de -10°C e 30°C.

Em temperaturas do gás menores, por exemplo para 40°C, o comportamento da taxa de corrosão no meio com 1000 ppm de HAC difere daquele observado em $T_g = 70^\circ\text{C}$. A adição de HAC para $\text{WCR} = 0,07 \text{ mL/m}^2\text{s}$, tem efeito menos significativo, sendo de 0,83 mm/ano sem a presença de HAC, 1,19 mm/ano com a adição de 1000 ppm de HAC e 1,31 mm/ano com 2000 ppm de HAC. Devido à baixa taxa de condensação, acredita-se que a quantidade de HAC livre que atinge o topo, acaba por se dissociar no condensado não causando efeitos significativos da taxa de corrosão.

Aumentando para $\text{WCR} = 0,21 \text{ mL/m}^2\text{s}$ a taxa de corrosão não sofre alteração na presença de 1000 ppm de HAC permanecendo em 0,66 mm/ano, enquanto aumenta para 1,1 mm/ano na presença de 2000 ppm de HAC. É possível que em $T_g = 40^\circ\text{C}$ e $\text{WCR} = 0,21 \text{ mL/m}^2\text{s}$, a presença de 1000 ppm de HAC não seja suficiente para que a quantidade de ácido acético evaporado que atinge a parte superior da tubulação permaneça tempo suficiente no condensado para alterar a taxa de corrosão significativamente. Já na presença de uma quantidade um pouco maior de HAC, 2000 ppm percebe-se um pequeno aumento na CR que passa de 0,66 mm/ano para 1,10 mm/ano.

É possível também, que a intensa corrosão do aço para taxas de condensação menores apesar da baixa temperatura do gás (40°C) tenha permitido o aumento do pH no condensado possibilitado a formação de uma camada de acetado de ferro na superfície do aço e diminuindo assim a taxa de corrosão média nessa condição, razão pela qual o efeito da presença de ácido acético é menos perceptível que em temperaturas maiores. Uma análise da superfície das amostras e testes eletroquímicos poderão ampliar essa

investigação e dar resultados mais conclusivos. Esse estudo é parte da pesquisa que está sendo conduzida por Mariana Folena usando a mesma célula de TLC e a metodologia desenvolvida nesse trabalho.

5.11. A Nova Abordagem da Corrosão na Geratriz Superior do Duto

Apesar de muitos trabalhos anteriores assumirem que a TLC é controlada principalmente pela temperatura do gás (T_g) e a taxa de condensação (WCR), nesse estudo a temperatura da superfície (T_s) apresentou ter grande influencia na TLC, não apenas como fator intrínseco ao processo de condensação no gradiente de temperatura ($T_g - T_s$). Esse efeito só foi observado pela possibilidade de acompanhar continuamente a taxa de corrosão através das análises eletroquímicas. Essas análises eletroquímicas foram viabilizadas pela nova metodologia inerente ao desenvolvimento de uma célula capaz monitorar conjuntamente os diversos parâmetros de TLC. (temperatura do gás, temperatura na superfície da amostra, temperatura externa, taxa de condensação e taxas de corrosão pela técnica de perda de massa e as técnicas eletroquímicas integradas).

Estudos prévios focaram na tentativa de obter informações eletroquímicas nos ambientes de TLC (Oehler, Bailey e Gubner, 2012; Karanth (2014); Jeremovic et al. (2014) ; Islam, Pojtanabuntoeng e Gubner, 2017; Rozi et al., 2018).

A metodologia proposta por Karanth (2014) apresentou falha de conectividade entre os minieletródos. No mesmo ano, Jeremovic et al. (2014) realizaram testes eletroquímicos em TLC, através de resistência elétrica para avaliar uma espuma inibidora. Entretanto, essas medidas eletroquímicas só foram possíveis devido ao contato intermitente à superfície da amostra pela espuma.

Por sua vez, as células propostas por Oehler, Bailey e Gubner, 2012 e Rozi et al., 2018, não reproduziram uma a posição de topo nas suas configurações para testes eletroquímicos. As medidas foram tomadas intermitentemente no líquido condensado em um copo coletor onde os eletrodos foram inseridos.

Na metodologia proposta por Islam, Pojtanabuntoeng e Gubner, 2017, utiliza medidas de Frequência de Modulação Eletroquímica (FME) que não necessitam de conhecimento prévio dos coeficientes de Tafel, porém o ajuste dessa técnica pressupõe um conhecimento prévio dos fenômenos a serem avaliados.

Através do acompanhamento contínuo dos parâmetros de TLC em conjunto com testes eletroquímicos na nova célula, é possível também inferir informações sobre o

tempo de estagnação da gota e/ou mudanças na composição química da gota. Isso proporciona uma visão integrada dos parâmetros associados e certamente será bastante útil no estudo de futuros métodos de inibição da corrosão por TLC.

As medidas obtidas nesse estudo foram coerentes entre si, além de superar as dificuldades de obtenção de resultados eletroquímicos num pequeno volume de condensado.

6. CONCLUSÕES

- A célula desenvolvida nesse trabalho, conjuntamente com a metodologia adotada, mostrou ser eficiente para analisar o fenômeno de TLC de maneira integrada através de monitoramento contínuo dos parâmetros essenciais para a compreensão de TLC.
- Os experimentos desse trabalho indicaram a importância de T_s , onde para mesmas T_s a variação WCR pode resultar taxas de corrosão semelhantes mesmo com significativas alterações na taxa de corrosão em condições de não formação de filme, esse comportamento foi evidente na faixa de $25^{\circ}\text{C} < T_s < 40^{\circ}\text{C}$.
- A síntese dos resultados experimentais gerou uma nova correlação empírica, que permitiu isolar o efeito de WCR, demonstrando que esse não é bastante significativo para baixas temperaturas de superfície (até $\sim 25^{\circ}\text{C}$). Porém, é muito mais importante para altas temperaturas que 40°C .
- A correlação entre os dados experimentais e teóricos, previstos pelo modelo de Mohammed (2018), na condição de não formação de filme, mostrou que 97,13% dos resultados foram previstos na variância do modelo. Isso permitiu a validação indireta dos dados obtidos para WCR na nova célula de TLC, com relação a condições de fluxo encontradas em campo.
- Os testes eletroquímicos indicaram que a taxa de corrosão média pode não ser representativa o bastante do cenário de TLC em temperaturas de superfície mais altas $> 50^{\circ}\text{C}$, mesmo quando a corrosão é uniforme e nas condições de não formação de filme.
- A presença de ácido acético nas proporções de 1000 ppm e 2000 ppm na solução salina de 3,5% de NaCl não alterou significativamente as taxas de condensação, apesar de ter aumentado as taxas de corrosão. Isso indica que o efeito do HAC no ambiente de TLC está mais relacionado à mudança da corrosividade do meio que a qualquer efeito indireto relacionado ao parâmetro da WCR.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Investigar a atuação de inibidores para TLC através de monitoramento eletroquímico.
- ✓ Ampliar o conhecimento sobre o efeito do ácido acético em ambientes de TLC através do uso de técnicas eletroquímicas em conjunto com interferometria.
- ✓ Adaptar o uso dos mini-eletrodos para testes de fluxo ou ainda para testes em auto-clave.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSEN, T. R; HALVORSEN, A. M. K.; VALLE, A. et al., 2007, "The influence of condensation rate and acetic acid concentration on TOL - Corrosion in multiphase pipelines", Corrosion/2007, NACE International, Nashville, Tennessee, paper n° 07312.

ASHER, S.L., SUN, R., OJIFINNI, J., et al., 2012, "Top of the line corrosion prediction in wet gas pipelines", Corrosion 2012, NACE International Conference, Houston, Texas, paper n° 01303.

ASTM G102-89: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, 2010, Philadelphia, USA, American Society for Testing and Materials

ASTM G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens., 2011, Philadelphia, USA, American Society for Testing and Materials

ASTM G111-97: Standard Guide for Corrosion Tests in High Temperature or High Pressure Environment, or Both., 2013, Philadelphia, USA, American Society for Testing and Materials

AYELLO, F., EVANS, K.; THODLA, R. et al., 2010, "Effect of impurities on corrosion of steel in supercritical CO₂" NACE International Corrosion Conference, 14-18 March, San Antonio, Texas, paper n°10193.

BARKER, Richard et al., 2018, "A review of iron carbonate (FeCO₃) formation in the oil and gas industry" Corrosion Science, v. 142, pp. 312-341

BARKER, Richard James. Erosion-corrosion of carbon steel pipework on an offshore oil and gas facility. Tese de D.Sc., The University of Leeds, Institute of Functional Surfaces, School of Mechanical Engineering, Leeds, Reino Unido

BECK, J.; FEDKIN, M.; LVOV, S. et al., 2013, " Membrane-coated electrochemical probe for corrosion measurements of high strength carbon steel in supercritical CO₂", NACE International Corrosion Conference, 17- 21 March, Orlando, Florida, paper n° 2347.

BICH, N. N. e SZKLARZ, K. E., 1988, "Crossfield corrosion experience", Corrosion/ 88, NACE International, paper n° 196.

CARVALHO, S.S., HUA, Y., BARKER, R. et al., 2019, Development and evaluation of miniature electrodes for electrochemical measurements in a CO₂ top of line corrosion environment, Corrosion Engineering, Science and Technology, DOI: 10.1080/1478422X.2019.1631515

CHEN, Y., ZFANG, L.; QIN, H. et al., 2011, "Effects of Temperature on CO₂ Top of Line Corrosion of Pipeline Steel", Corrosion 2011, NACE International, Houston, TX, paper n° 11327.

CROLET, J. L, THEVENOT, N. e DUGSTAD, A., 1999, "Role of free acetic acid on the CO₂ corrosion of steels", Corrosion 99, NACE International Conference, San Antonio, Texas, paper n° 99024.

De WAARD, C., LOTZ, U., and MILLIAMS, D., 1991, "Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipelines", Corrosion 1991. v. 47(12), pp. 976-985.

De WAARD, C.; LOTZ, U, 1993, "Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel", Corrosion 1993, NACE International Conference, paper n°69.

DITTUS, F. W.; BOELTER, L. M. K. University of California publications on engineering. University of California publications in Engineering, v. 2, pp. 443-447, 1930.

DUGSTAG, A., 2014, "Top of line corrosion-impact of MEG and organic acid in the gas phase", Corrosion 2014, NACE International Conference, San Antonio, Texas, paper n° 04382.

ESTAVOYER, M., 1981, "Corrosion problems at Lack sour gas field", NACE publication "H₂S corrosion in oil and gas production", pp. 905

GULBRANDSEN, E. e BILKOVA, K., 2006, "Solution chemistry effects on corrosion of carbon steels in presence of CO₂ and acetic acid", Corrosion/2006, NACE International.

GULBRANDSEN, E. e MORAD, J., 1998, "Why does glycol inhibit CO₂ corrosion?", Corrosion 98, NACE International Conference, San Diego , California, paper n° 98221.

GUNALTUN Y, POU TE, SINGER M, et al, 2010 a, "Laboratory testing of volatile corrosion inhibitors", NACE International Corrosion Conference, 14-18 March, San Antonio, Texas, paper n° 10095.

GUNALTUN, Y. M. e BELGHAZI, A., 2001, "Control of top of the line corrosion by chemical treatment", Corrosion, NACE International

GUNALTUN, Y., SUPRIYAM, D. e ACHMAD, J., 1999, "Top of Line Corrosion in Multiphase Gas Lines: A Case History", Corrosion/99, NACE International.

GUNALTUN, Y.; PUNPRUK,S.; THAMMACHART, M. et al., 2010 b, "Worst Case Top of The Line Corrosion: Cold Spot Corrosion", Corrosion/2010, NACE International.

HALVORSEN, A. M. K. e ANDERSEN, T. R., 2003, "pH stabilization for internal corrosion protection of pipeline carrying wet gas with CO₂ and acetic acid", Corrosion, NACE International.

HEDGES, B., e McVeigh, L., 1999, "The role of acetate in CO₂ corrosion: the double whammy", Corrosion/ 99, NACE International Conference, paper n° 21.

HINKSON, D.; SINGER, M.; ZHANG, Z. et al., 2008, "A Study of the Chemical Composition and Corrosivity of the Condensate in Top of the Line Corrosion", Corrosion 2008, NACE International.

ISLAM M.M.; POJTANABUNTOENG, T.G.; GUBNER, R., 2016, "Condensation corrosion of carbon steel at low to moderate surface temperature and iron carbonate precipitation kinetics." Corrosion Science; v.111, pp. 139–150.

ISLAM, M..M.; POJTANABUNTOENG, T.G.; GUBNER, R, 2017, "Study of the top-of-the- line corrosion using a novel electrochemical probe" Corrosion/2017; v.74 (5), pp.588–59.

JEVREMOVIC, I.; SINGER, M.; ACHOUR, M. et al., 2014, " Evaluation of a novel top- of-the-line corrosion (TLC) mitigation method in a large-scale flow loop", Corrosion, v.71 (3), pp. 389–397.

KAEWPRADAP, U.; SINGER , M.; NESIC, S. et al., 2012, "Top of the line corrosion- Comparison of model predictions with field data". Corrosion 2012, NACE International

KAHYARIAN, A., SINGER, M., NESIC, S., 2016, "Modeling of uniform CO₂ corrosion of mild steel in gas transportation systems: A review", Journal Natural Gas Science Engineering, doi:10.1016/j.jngse.2015.12.052.

KORIN, E.; SHELLY, M.; HAYON, J. et al., 2002, "Solid-state electrochemical probing of atmospheric and galvanic corrosion". Journal of Electrochem Society, v. 149(7), pp.:B328–B332.

LARREY, D. e GUNALTUN, Y. M., 2000, Correlation of Cases of Top of Line Corrosion With Calculated Water Condensation Rates, NACE International, paper n° 71

LOTZ, U.; VAN BODEGOM, L.; OUWEHAND, C., 1991, "The effect of type of oil or gas condensate on carbonic acid corrosion." Corrosion 1991, NACE International, v. 47(8), pp. 635-645.

MANSFELD, F., 1981, "Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies" Corrosion, NACE International, v. 37 (5), pp. 301-307.

MENDEZ, C.; SINGER, M.; CAMACHO, A. et al., 2005, "Effect of Acetic Acid, pH and MEG on the CO₂ Top of the Line Corrosion", NACE International Conference, Houston, Texas, paper n° 05278.

MIKSIC, B. A., SHEN, M., FURMAN, A. et al. ,2013,. "Vapor Corrosion Inhibitors for Top-of-the-Line Corrosion." Materials Performance, v. 52(8), pp. 56-60.

MOHAMMED, K. A., Experimental and theoretical investigation of top of the line corrosion in CO₂ gas and oil environments. 2018. Tese de D.Sc., The University of Leeds, Institute of Functional Surfaces, School of Mechanical Engineering, Leeds, Reino Unido

NEŠIC, S.; LEE, K.-LJ., 2003, "A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films—part 3: film growth model" *Corrosion*/2003, v. 59 (7) , pp. 616-628.

NYBORG, R. e DUGSTAD, A., 2007, "Top of Line Corrosion and Water Condensation Rates in Wet Gas Pipelines", NACE International.

NYBORG, R., 2010, " CO2 corrosion models for oil and gas production systems", *Corrosion*/2010, NACE International.

NYBORG, R.; DUGSTAD, D.; MARTIN, T.G., 2009, "Top of line corrosion with high CO2 and traces of H2S", *Corrosion*/2009, NACE International.

OEHLER, M.C.; BAILEY, S.I.; GUBNER, R.C., 2012, " Comparison of top-of-the-line corrosion test methods for generic volatile inhibitor compounds", In: *Proc. 3rd TOL Corrosion conference*

OJIFINNI, R. A. e LI, C., 2011, "A Parametric Study Of Sweet Top-Of-Line Corrosion In Wet Gas Pipelines", NACE International.

OKAFOR, P. C. e NESIC, S., 2007, "Effect of acetic acid on CO2 corrosion of carbon steel in vapour-water two phase horizontal flow", *Chemical Engineering Commun.*, v. 194(2), pp. 141–157. doi:10.1080/00986440600642975

OLSEN, S. e DUGSTAG, A., 1991, "Corrosion under dewing conditions", *Corrosion* 91, NACE International, paper n° 472.

OYEVAAR, M. H.; MORSSINKHOF, R. W.; e WESTERTERP, K. R., 1989, "Density, viscosity, solubility, and diffusivity of carbon dioxide and nitrous oxide in solutions of diethanolamine in aqueous ethylene glycol at 298 K." *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 34(1), pp. 77-82.

PAILLASSA R., DIEUMEGARD, M., ESTEVOYER, M., Corrosion control in the gathering system at Lacq sour gas field. *Proceedings of 2nd*

PESSU, O. F., 2015, *Investigation Of Pitting Corrosion Of Carbon Steel In Sweet And Sour Oilfield Corrosion Conditions: A Parametric Study*. Tese de D.Sc., The University of Leeds, Institute of Functional Surfaces, School of Mechanical Engineering, Leeds, Reino Unido

POJTANABUNTOENG, T., SINGER, M.; NESIC, S., 2011, "Water/Hydrocarbon co-condensation and the influence on top-of-the-line corrosion", *Corrosion*/2011, NACE International, paper n°11330.

POTS, B. F. M. e HEMDRIKSEN, E. L. J. A., 2000, "CO2 Corrosion Under Scaling Conditions - The Special Case of Top of Line Corrosion in Wet Gas Pipelines", NACE International.

RAMACHANDRAN, S.; JOVANCICEVIC, V.; RODGES, P. et al., 2013, " A new top-of- the-line corrosion inhibitor to mitigate carbon dioxide corrosion in wet gas systems".

NACE International Corrosion Conference, 17-21 March, Orlando, Florida, paper n° 2274.

ROSE, J. W., 1988, Some aspects of condensation heat transfer theory. International communications in heat and mass transfer, v. 15(4), pp. 449-473.

ROSE, J. W.; GLICKSMAN, L. R., 1973, "Dropwise condensation—the distribution of drop sizes", International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 16 (2), pp. 411- 425.

ROZI, F.; MOHEBBI, H.; ISMAIL, M.C. et al, 2018, " Laboratory investigation on the condensation and corrosion rates of top of line corrosion in carbon steel: a case study from pipeline transporting wet gas in elevated temperature", Corrosion Engineering Science Technology, v. 53 (6), pp.444 – 448.

SHANT, R. J., 2015, Influence of Droplets on a Metal Surface in Top of Line Corrosion, Dissertação de MSc., The University of Leeds, Institute of Functional Surfaces, School of Mechanical Engineering, Leeds, Reino Unido.

SINGER, M., 2017, "16 – Top-of-the-line corrosion". In: El-Sherik AM, editor. Trends in Oil and Gas corrosion research and Technologies. Boston: Woodhead Publishing; pp. 385 – 408.

SINGER, M.; NESIC, S.; e GUNALTUN, Y., 2004, "Top of the line corrosion in presence of acetic acid and carbon dioxide", Corrosion/2004, paper n° 04377.

SINGER, M.; HINKSON, M.; ZHANG, D. et al., 2009, CO₂ Top of The Line Corrosion In Presence Of Acetic Acid A Parametric Study, Corrosion /2009, NACE International

SINGER, M./; HINKSON , D.; ZHANG, Z. et al., 2013, "CO₂ top-of-the-line corrosion in presence of acetic acid: a parametric study", Corrosion/2013, v.69(7), pp. 719 - 735.

SMART, J. S., 2001, "Wettability: A major factor in oil and gas system corrosion", Materials Performance, v. 40(4), pp. 54 - 59.

STEPHAN, K. e GREEN, C.V., Heat transfer in condensation and boiling. 1992: Springer.

STERN, M., 1958, "A method for determining corrosion rates from linear polarization data", Corrosion, NACE International, v. 14 (9), pp. 60-64.

SUN, Y. e NESIC, S., 2004, "A parametric study and modeling on localized CO₂ corrosion in horizontal wet gas flow", Corrosion/2004, NACE International Conference, New Orleans, Louisiana, paper n°4380.

SVENNINGSSEN, G.; FOSS, M.; NYBORG, R. et al., 2013, "Top of Line Corrosion with High CO₂ and Organic Acid", Corrosion/2013, NACE International, paper n°2591.

TANG, X., Li, C., AYELLO et al. (2007). "Effect of oil type on phase wetting transition and corrosion in oil-water flow."Corrosion/2007, Proceedings of the Corrosion, Nashville, TN,v. 7.

THODLA, R.; FRANCOIS, A.; SRIDHAR, N., 2009, "Materials performance in super-critical CO₂ environments", NACE International Corrosion Conference, 22-26 March, Atlanta, Georgia, paper n° 09255.

VITSE, F. (2002). Experimental and theoretical study of the phenomena of corrosion by carbon dioxide under dewing conditions at the top of a horizontal pipeline in the presence of non-condensable gas, Tese de D.Sc, Ohio University.

VITSE, F.; ALAM,K.; GUNALTUN,Y. et al., 2002, "Semi-empirical model for prediction of the top of the line corrosion risk", Corrosion/2002, NACE International, paper n°245.

VITSE, F.; NESIC,S.; GUNALTUN, Y..et al., 2003, "Mechanistic model for the prediction of top-of-the-line corrosion risk." Corrosion/2003, v. 59 (12), pp. 1075 - 1084.

ZHANG, Z., HINKSON, D., SINGER, M., et al., 2007, "A mechanistic model of top-of-the-line corrosion", Corrosion/2007, v. 63 (11), pp. 1051 – 1062, doi:10.5006/1. 3278321.

ANEXO I

Corrosion Engineering, Science and Technology

The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control

ISSN: 1478-422X (Print) 1743-2782 (Online) Journal homepage:

<https://www.tandfonline.com/loi/ycst20>

**Development and evaluation of miniature electrodes for
electrochemical measurements in a CO₂ Top of Line Corrosion
environment.**

S.S. de Carvalho², Y. Hua¹, R. Barker¹, Michael Huggan¹, J. A. C. P.
Gomes² and A. Neville¹

*¹ Institute of Functional Surfaces, School of Mechanical Engineering, University of
Leeds, Leeds, LS2 9JT, United Kingdom*

² LabCorr, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

Development and evaluation of miniature electrodes for electrochemical measurements in a CO₂ Top of Line Corrosion environment.

Top of line corrosion (TLC) is a degradation mechanism which establishes itself on "wet gas" pipelines under significant temperature difference between the internal fluid and the outer wall. Laboratory evaluation of TLC is based predominantly on the mass loss method which is an averaging approach. Hence, real-time and spatially-resolved corrosion response would add an extra dimension of the corrosion measurements. This work presents a new apparatus to explore the ability of a miniature three-electrode cell to provide instantaneous corrosion measurements in a TLC scenario. The electrochemical system is integrated into a buoyancy-driven flow TLC setup and is used to monitor instantaneous corrosion rates for X65 carbon steel over 20 hours through a combination of Linear Polarization Resistance (LPR), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Tafel measurements. The electrochemical responses are compared with gravimetric results under identical conditions and generating repeatable, accurate and instantaneous data to provide more insight into TLC mechanisms.

Keywords: Top of the line corrosion; CO₂ corrosion; miniature solid-state electrodes; electrochemical techniques; carbon steel

1.Introduction

First discovered in the 1960's [1,2], Top of Line Corrosion (TLC) is a degradation mechanism which establishes itself during the pipeline transportation of 'wet gas' when significant heat exchange exists between the produced fluid and the surrounding environment through the pipeline wall. If the gas/liquid flow exhibits a stratified flow pattern, warm, saturated water vapour can condense onto the upper portion of the pipeline. The thin film of water developed can be particularly corrosive, generating a chemical composition markedly different to that at the bottom of the line due to the lack of mineral content or bases in the condensate.

A gas pipeline operating under a stratified flow regime can be divided into three parts which exhibit different corrosion processes, as shown in Figure 1 [3]. These are:

- Bottom of the line corrosion (where uniform corrosion typically predominates, and the corrosion rate can generally be effectively mitigated by the injection of corrosion inhibitors)
- Sidewall corrosion (where the condensed water drains to the bottom, uniform corrosion is prevalent, and the use of corrosion inhibitors is less effective than at the bottom of the line)
- Top of the line corrosion (where a protective film of iron carbonate (FeCO_3) can form under certain conditions in the presence of carbon dioxide (CO_2) and there is a possibility of localised corrosion). At this location, conventional inhibitors are not generally effective, and the use of more volatile inhibitors is required.

When production fluids are extracted from oil wells, they generally comprise of multiple phases including oil, solids, gas and brine. The presence of a brine phase in addition to dissolved gases such as CO_2 and hydrogen sulphide (H_2S), along with organic acids, can result in corrosion of the internal walls of carbon steel pipelines. Several different degradation mechanisms are possible with the presence of such species. However, one of the most recent, and perhaps more difficult processes to control is TLC corrosion [4-11].

•Techniques for corrosion rate determination in Top of Line Corrosion environments

Popular techniques adopted to monitor corrosion rates in TLC environments include mass loss, electrical resistance (ER), and electrochemical methods. The most frequently used

technique is the mass loss methodology using test specimens. Typically (and ideally) these coupons are flush mounted into a lid or pipe section and their temperature is controlled externally through the application of a chiller system and cooling coils. The specimen mass is recorded before each experiment and again at the end of the test after removal of any corrosion products (usually with the application of Clarke's solution to the steel surface in accordance with ASTM standard G1-03 [12]. Although this technique can be used to determine both general and localised corrosion rates, it adopts an integral approach, providing no appreciation for the extent of fluctuation in corrosion rate over the duration of an experiment. This can be corrected to some extent by running multiple experiments at the same condition and evaluating the mass loss or pit depth occurring between different specimens exposed to the system for different durations. Unfortunately, this technique can generate appreciable errors which can fail to assist in elucidating the corrosion response with time with any certainty, as well as being extremely time-consuming when long duration experiments are necessary.

An alternative technique to gravimetric analysis is the use of the ER probe. This consists of a metallic element which is exposed to the vapour phase within the system. As the specimen corrodes, the cross-sectional area of the element reduces, which is accompanied by a proportionate increase in electrical resistance. A resistance ratio is usually measured between an exposed element and a 'reference' element sealed within the probe body. Although this technique has shown promise for TLC applications, the probe requires full coverage of the element to provide accurate measurement of material thickness loss [5]. It is also possible to infer corrosion rates of TLC specimens indirectly through the measurement of Fe^{2+} concentration within the condensate. Unfortunately, this form of analysis is only accurate when no precipitation of iron containing species (e.g. FeCO_3)

occurs on the steel surface. Otherwise this technique results in the corrosion rate of the specimen being underestimated [8].

As a supplementary technique, Ramachandran *et al.* [13] demonstrated the merits of using the Quartz Crystal Microbalance (QCM) adapted into a vessel lid to understand the performance of different volatile inhibitors in influencing the water condensation rate as well as iron dissolution. This method involves recording minute changes in the resonance frequency of a quartz crystal, and such changes can be associated with a proportional mass gain or loss. Experiments performed by Ramachandran *et al.* [13] on gold coated QCM specimens using the unique setup revealed that the system can provide information on the role of inhibitors on the condensation rate, which plays a key role in the TLC process. Additional experiments on iron filmed specimens showed that it is possible to infer corrosion rates from the QCM frequency response. However, certain assumptions regarding the formation and nature of the corrosion products are required to decipher corrosion rates, and the operation of such sensitive equipment can prove challenging.

In relation to *in situ* electrochemical measurements in water vapour, the first application of a solid-state electrochemical cell was developed by Korin *et al.* [14] in 2002 for applications in atmospheric corrosion. The probe was based on a Nafion membrane, serving as a solid polymer electrolyte. Gold and silver acted as counter and pseudo-reference electrodes, respectively. These were sputtered onto the membrane side opposite to that facing the working electrode. The working electrode under examination was then pressed over the membrane by means of a copper rod which also served as an external electrical contact. The work demonstrated good agreement between atmospheric corrosion rates obtained using the solid-state probe compared with those from the mass loss technique.

More recently Todla *et al.* [15] and Ayello *et al.* [16] utilised the idea of solid-state electrodes to determine corrosion rates in dense phase CO₂ systems. A flush mounted probe design was used by each author, wherein the electrodes were mounted in an electrically insulating material with the cross-sections exposed as the active electrode surface. The face of the surrounding insulating material and the specimen were wet-ground to produce a flat surface onto which the corrosive fluid could be injected. The limitation of such a probe is that it requires sufficient wetting of the electrode surface to allow adequate conductivity between all electrodes. Consequently, the intermittency of the process meant that both authors took the approach of depositing water directly onto the surface of the electrode. However, this thicker water film may not necessarily simulate the film produced by condensation in a real scenario.

Building on the work of the aforementioned authors [15,16], Beck *et al.* [17] adapted the flush mounted probe design shown in Figure 2, applying a thin ion-conducting polymer membrane to provide sufficient electrolyte conductivity to perform electrochemical measurements. Unfortunately, the design of the corrosion probe had a significant impact on the measured mass transfer processes, and as such, was not able to provide accurate estimates of corrosion rates.

Oehler *et al.* [18] studied volatile inhibitors in two different setups (Figure 3) to evaluate TLC inhibition; a Cooled Finger Probe (CFP) and a Horizontal Cooled Tube (HCT). The CPF cell consisted of a specimen holder externally cooled with three carbon steel pins exposed to a vapour phase which was diverted into a collector cup. The carbon steel pins were used for mass loss measurements and the condensed liquid collected enabled determination of condensate Fe²⁺ concentration, pH and HAc concentration. The LPR probe was lowered into the condensate collector to retrieve Linear Polarisation Resistance

(LPR) data. These measurements did not reproduce the vapour phase droplet retention process, or the actual temperature profile experienced in TLC systems, as the specimens were intermittently inserted into the condensed liquid collected. The autoclave HCT test consisted of a 'U-tube' cooled from an external thermostatic water bath which permitted control of condensation rate under pressure and temperature.

In 2018, Rozi et al [9] investigated the effect of temperature gradient on the condensation rate and corrosion rate in TLC environments using the setup shown in Figure 4. The condensation rate was measured over 24 hours under CO₂ at three temperature gradients (20°C, 30°C and 50°C) using both mass loss and LPR (with samples being immersed in the collected condensate, analogous to the method implemented by Oehler *et al* [18]).

Finally, Islam et al [8] presented the design of an electrochemical probe with two carbon steel rods for electrochemical measurements in a newly designed TLC setup (Figure 5). The larger sample (a 20 mm diameter rod) with a 3 mm diameter hole was used. A second rod, (2 mm diameter) was inserted into the first specimen and were isolated from one another using epoxy resin. The flat face of the whole probe was then wet-ground and assembled in the TLC test system. The smaller specimen acted as a working electrode and the larger as a combined reference and counter electrode. The cell used for experiments consisted of a custom lid where the probe was chilled externally to maintain surface temperature. Three sets of conditions (gas fixed at 55°C and surface at 20°, 30° and 40°C) were evaluated using the electrochemical setup, specifically through the application of LPR, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical frequency modulation (EFM) techniques. A comparison with mass loss measurements demonstrated good agreement, while the application of the Fe²⁺ concentration method underestimated the corrosion rates at higher surface temperatures when FeCO₃ formation occurred.

Considering the previous TLC studies, there are many different setups and approaches adopted towards understanding the TLC phenomenon. The apparent limitation in terms of TLC methodologies currently being addressed is the lack of a real-time, spatially-resolved form of corrosion measurement. Consequently, this work also explores the ability of a miniature solid state three-electrode cell to provide instantaneous corrosion measurements in a TLC scenario using a different configuration of miniature electrodes and a custom designed TLC setup simulating a buoyancy driven flow scenario.

Initially the design of a custom TLC setup is described, before outlining the configuration of the solid-state three-electrode probe. The electrochemical system is integrated into a custom designed TLC setup and *in situ*, real-time corrosion rates over 20 hours are determined using a combination of LPR, EIS and Tafel measurements. The averaged electrochemical results over the duration of each experiment are then compared with those obtained from mass loss specimens under identical operating conditions to determine the validity and accuracy of the technique.

2.Materials and Methods

•*Top of line corrosion (TLC) cell design*

A schematic drawing of the TLC setup is provided in Figure 6. The setup comprises of a 2L glass cell with a custom designed lid integrated with a cooling matrix, facilitating the flow of refrigerant to cool the surface of the TLC specimens to specific temperatures.

The desired gas temperature (T_g) and surface temperature (T_s) were achieved by controlling the bulk liquid temperature using a hot plate and the refrigerant temperature in the chiller, respectively. The microelectrodes were flush mounted into 3 holder slots placed within the internal surface of the lid and were externally connected to a potentiostat. K-type thermocouples (with accuracy of $\pm 0.1^\circ\text{C}$) were placed on surface of each specimen, as well as in the vapour phase to record temperatures continuously

throughout the duration of each experiment. The system was also deaerated by bubbling CO₂ through a tube inserted into the bulk solution.

Condensed water was collected from the inner surface of the lid inside the cell where the droplets travelled over to the two lateral channels and were diverted into a sealed collection vessel, allowing determination of the condensation rate. The specimens were positioned at an angle of inclination of 0° in every test. Both electrochemical and mass loss measurements were performed, with the main goal being to identify the validity and accuracy of the electrochemical techniques implemented.

•*Materials and Electrode Preparation*

The material considered in this study is X65 carbon steel; one of the most common pipeline materials used in the oil and gas industry [8]. The chemical composition of X65 is shown in Table 1. An optical microscope image of X65 carbon steel is provided in Figure 7 after polishing and etching in 2% Nital solution for 15 seconds. The image reveals typical ferrite/pearlite microconstituents.

Both mass loss specimens (Figure 8(a)) and electrochemical specimens (Figure 8(b)) were used in this study. The mass loss specimens themselves consisted of cylindrical coupons (10 mm diameter and 6 mm thick), machined from a stock bar. Three specimens were flush mounted into the lid of the TLC cell for every experiment, each with an exposed area of 0.785 cm² to the vapour phase. Tapped holes were machined into the back of each specimen (to within 1 mm of the surface exposed to the test solution) and M5 threaded carbon steel bars were attached to each specimen. Specimens were wet-ground with 1200 grit silicon carbide (SiC) paper, rinsed with ethanol, dried and weighed prior to mounting in the TLC cell lid. The bars were then fed up through the custom lid and held in place with a lock nut on the top of the lid to secure each test specimen in place. A thermocouple

probe could then be placed laterally from the mass loss specimen, touching its exposed surface for surface temperature measurement.

The electrochemical probe consisted of three solid electrodes embedded into the centre of the same geometry as the mass loss samples, to help provide consistent surface temperatures across mass loss and electrochemical experiments (as shown in Figure 8(b)). The working electrode within the three-electrode setup was a 1 mm diameter X65 steel pin machined from the same bar as the mass loss specimens, while the reference and counter both comprised of a 1 mm diameter Hastelloy wire. All three electrodes were positioned into a hole drilled into the mass loss specimen and isolated from one another using epoxy resin. Once the resin had cured, the exposed electrode surfaces were wet-ground with 1200 SiC grit paper, rinsed with ethanol and dried to produce a flush surface across all three electrodes. The configured sample could then be inserted into the system by feeding the wires up through the top of the lid, flush mounting the specimen against the inside of the lid and securing the wires in place on the top of the lid.

•*Solution Preparation and Corrosion/Condensation Rate Measurements*

The bulk aqueous fluid consisted of a CO₂-saturated 3.5 wt. % NaCl solution for all experiments, which was purged with CO₂ for a minimum of 12 hours prior to each experiment to reduce the dissolved oxygen content. Saturation was performed in the glass vessel with an additional separate lid prior to starting each experiment. Once the bulk solution was heated to the desired temperature (regulated using a hotplate), the lids were exchanged, with CO₂ being continuously bubbled into the cell during this process to avoid oxygen ingress.

Various gas, inner surface and bulk fluid temperature combinations were assessed within this study. Such combinations were achieved by adjusting either the fluid temperature travelling through the cooling matrix in the vessel lid (regulated by the chiller), or the

bulk solution temperature within the 2L glass vessel (regulated by the hot plate). The chosen conditions were pre-determined for each test based on previous temperature profiling experiments.

To determine corrosion rates using the mass loss method, the prepared specimens were weighed using an electronic balance to within an accuracy of 0.01 mg prior to insertion into the vessel lid, but after being wet-ground and cleaned (producing a mass referred to as ' m_1 '). After each experiment was completed, specimens were removed from the system, rinsed with distilled water and acetone and dried using compressed air. Corrosion products (if any existed) were then removed using Clarke's solution (prepared as recommended by ASTM standard G1-03 [12], with the ratio of 1000 mL hydrochloric acid, 20g antimony trioxide (Sb_2O_3) and 50g stannous chloride ($SnCl_2$)). Specimens were then weighed to determine their final mass (' m_2 '). The average corrosion rate of the steel specimen over the duration of the experiment was calculated using Equation (1):

$$CR = \frac{87600 (m_1 - m_2)}{\rho_{Fe} A t} \quad (1)$$

where CR is the corrosion rate from mass loss in mm/year, ($m_1 - m_2$) is the difference in mass (in grams) of carbon steel specime before the test (m_1) and after removing any attached corrosion products with Clarke's solution after the experiment (m_2), ρ_{Fe} is the density of the carbon steel specimen (7.85 g/cm^3), t is the experiment duration in hours and A is the surface area of carbon steel specimen in cm^2 .

The condensation rate (WCR) for the whole inner surface is assumed to be uniform and the condensed water droplets which fell into the collection system were transferred to the condensate collector for periodic analysis calculated according to Equation (2) [19]:

$$WCR = \frac{V_w}{L_s t_c} \quad (2)$$

where WCR is the condensation rate in $\text{mL/m}^2\text{s}$, V_w is the volume of condensed water in mL , t_c is the duration over which the condensed liquid is collected in s , and L_s is the internal area of the lid surface exposed to the test environment in m^2 . A range of experimental conditions were considered to determine the capabilities of the three-electrode setup. The entire experimental matrix for this study is provided in Table 2.

•*Electrochemical Measurements*

Electrochemical measurements were performed using the three solid state probes in conjunction with a computer-controlled ACM Gill 8 potentiostat. In total, three electrochemical techniques were implemented; LPR, EIS and Tafel analysis. LPR and EIS were employed to determine the corrosion rate of the X65 carbon steel sample. LPR measurements were performed by polarising the X65 sample $\pm 15 \text{ mV}$ vs the Open Circuit Potential (OCP) at a scan rate of 0.25 mV/s to obtain a polarisation resistance, R_p (in $\Omega\cdot\text{cm}^2$), and were undertaken every 5 minutes. The solution resistance, R_s (in $\Omega\cdot\text{cm}^2$), was measured over the course of the experiment using EIS. For these specific measurements, the specimen was polarised $\pm 5 \text{ mV}$ vs the OCP using the frequency range from 20 kHz to 0.1 Hz . The value of R_s was then subtracted from R_p to produce a charge-transfer resistance, R_{ct} (in $\Omega\cdot\text{cm}^2$), as shown in Equation (3), which was ultimately used to determine the corrosion rate behaviour with time. For the purposes of this study, the implementation of EIS was conducted solely to determine the value of R_s and its evolution with time, allowing improved accuracy of the determined charge-transfer resistances. The technique was not used to provide any insight into the associated CO_2 corrosion mechanism in each environment.

In some instances, the value of R_s changed with time as the chemistry/volume in the condensate changed, demonstrating the importance of its continuous measurement.

$$R_{ct} = R_p - R_s \quad (3)$$

Potentiodynamic measurements were also performed using the three-electrode probe. This technique was used to generate Tafel plots to determine the anodic and cathodic Tafel constants, and ultimately an appropriate Stern-Geary coefficient (B) to enable calculation of corrosion rates from the individual values of R_{ct} determined every 5 minutes over the duration of each experiment. Tafel polarisation curves were collected by performing individual anodic and cathodic sweeps starting at OCP and scanning to either approximately -300 mV or +100 vs. OCP at a scan rate of 0.5 mV/s. Anodic and cathodic scans were performed on separate samples for each environment in all studies. From the Tafel plots produced, it was possible to determine the anodic (β_a) and cathodic (β_c) Tafel constants in mV/decade by measuring their respective gradient over regions where linearity was observed between the applied voltage and the log of the measured current. The Tafel slope measurements were used in Equation (4) and (5) to determine the Stern-Geary coefficient (B), and the corrosion current density (i_{corr}), respectively.

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_c - \beta_a)} \quad (4)$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (5)$$

The i_{corr} value (in mA/cm²) obtained through Equation (5) was then used in combination with Equation (6) (based on Faraday's Law) and the measured values of R_{ct} (in $\Omega \cdot \text{cm}^2$) to determine the corrosion rate in mm/year:

$$CR = \frac{K i_{corr} M_{Fe}}{nF\rho} \quad (6)$$

where K is a conversion factor to obtain corrosion rate (CR) in units of mm/year ($K = 3.16 \times 10^5$), M_{Fe} is the molar mass of iron (55.8 g), n is the number of electrons freed in the corrosion reaction (2 electrons), ρ is the density of steel (7.87 g/cm^3) and F is the Faraday constant (96,485 coulomb/mole).

In order to improve a better understanding of data processing, the equations (1, 3, 4, 5, 6) widely reported and scientifically well-known were displayed reaching completeness of this work. All experiments were repeated at least twice, but typically in triplicate to ensure reliable and accurate results.

3.Results and Discussion

•Corrosion rate results (gravimetric analysis)

The corrosion rate was initially determined using mass loss analysis (Table 3), providing integrated corrosion rates over the duration of the entire experiment. These values could then be compared with those obtained from the electrochemical technique (LPR) to validate the response.

•Corrosion Rates (Electrochemical Measurements)

•Interpretation of linear polarisation resistance (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data

Both LPR and EIS were selected in this study to collectively enable determination of *in situ* corrosion rate. The procedure used to analyse the data is described in the following sections. The Nyquist plots of the EIS can distinguish between solution resistance (R_s) of the condensate and the charge-transfer resistance (R_{ct}) as indicated within Figure 9. As discussed previously, the corrosion rate obtained from LPR was calculated by subtracting (R_s) from (R_p) to produce the charge-transfer (R_{ct}). The EIS plots shown in Figure 9 depict a typical trend for the TLC experiments evaluated within this study.

•*Tafel Plots and Stern-Geary coefficient calculation*

Tafel measurements were performed to determine the Stern-Geary coefficient which enabled more accurate conversion of R_{ct} into a corrosion rate expressed in mm/year. Tafel plots were recorded at the end of the 20 hours test only due to their destructive nature to the surface of the electrode. The Tafel slopes at gas temperature 40°C and surface temperature 35°C is shown in Figure 10 as an example, which also indicates the reproducibility of the collected data. The generated Tafel slopes have units of mV/decade (the decade is associated with the logarithmic scaled density current axis).

Prior to determining Tafel constants, each Tafel plot was corrected based on the measured solution resistance using Equation (7):

$$E_{actual} = E_{applied} - R_s \cdot i_{corr} \quad (7)$$

Where E_{actual} is the corrected potential (in mV), $E_{applied}$ is the applied potential (in mV), R_s is the solution resistance (in $\Omega \cdot \text{cm}^2$) obtained using the final EIS measurement of the experiment and i_{corr} is the corrosion current density (in mA/cm^2).

Following this correction, the anodic (β_a) and cathodic (β_c) constants in mV/decade can simply be found through the gradient of the anodic and cathodic slopes from the linear portions of the E-log(i) plot. The measured constants and calculated Stern-Geary coefficients are shown in Table 4.

•*Demonstration of real-time corrosion measurements*

Comparison of integrated TLC rates obtained from mass loss and the average rates determined from the electrochemical technique (LPR) over 20 hours in each test condition is provided in Table 5 and Figure 11. The electrochemical tests produced similar corrosion rate values compared with mass loss data, indicating the accuracy of TLC electrochemical results. The average error between both techniques was 16.11% with a

standard deviation of 9.38%. From the data presented in Table 5, it is possible to observe the relationship between the values obtained using electrochemical tests and those from the gravimetric analysis. The values determined from the LPR technique are generally higher than those recorded by mass loss, particularly when the corrosion rate is higher or when T_s moves towards greater values.

One significant limitation of the gravimetric test methodology is that it does not have the potential to capture instantaneous changes in corrosion rate, unlike real-time electrochemical measurements. Such capability of the LPR technique is demonstrated in Figure 12 which shows the corrosion rates obtained for $T_g = 60^\circ\text{C}$ across three different surface temperatures (30.5°C , 40°C and 49.5°C). The figure clearly shows that the fluctuations in corrosion rate are captured as a function of time for each test condition. According to this graph, for higher temperatures on the surface of the specimen, the corrosion rate is higher, with no protective film formation being evident from the electrochemical response within the 20 hours experiment i.e. no diminution in corrosion rate is observed.

•Response of microelectrodes to changes in operating conditions

In order to test and further demonstrate the capability of the developed electrodes and TLC setup to detect instantaneous changes in corrosion rates during operation, a corrosion test was devised which ran for 40 hours, over which the gas temperature was progressively stepped either up or down by 10°C every 8 hours. The corrosion rate response from the micro-electrodes are shown in Figure 13 with appropriate Stern-Geary coefficients being applied to each set of conditions defined in the 40 hours period (as indicated in the figure itself). Figure 13 illustrates that the system can respond to changes in the operating conditions to assist in understanding the critical factors affecting the corrosion response of carbon steel in a TLC environment.

The presented results validate the design of the electrochemical cell and electrochemical solid miniature electrodes developed for this work. The application of the miniature electrodes also overcomes the challenges associated with acquiring corrosion rate measurements in small volumes of condensed liquid, giving comparable results with mass loss data. This technique permits the monitoring of corrosion rate data as a function of time, which is important to amplify the understanding of chemical inhibition, protective film formation, film stability and other mechanisms. Therefore, the *in situ* technique has the potential to provide an improved understanding of these processes and the mechanism of TLC.

4.Conclusions

A methodology involving the use of solid-state miniature electrodes within a custom designed system for *in situ*, real-time corrosion measurement of top of line corrosion (TLC) is presented. From the study, the following conclusions can be drawn:

- The application LPR, EIS and Tafel plots enables real-time measurements of corrosion rate over a wide range of surface/gas temperatures and condensation rates.
- The average corrosion rate of the electrochemical measurements over 20 hours was compared with measurements of mass loss over the same period and showed strong agreement, particularly at low temperatures and corrosion rates. The mean error between the two techniques was 16.11% with a standard deviation of 9.38%.
- The combination of electrochemical methods (Tafel, LPR and EIS) applied in the new setup overcomes the challenges with performing measurements in small volumes of condensed liquid on the surface of the specimens,

providing consistent electrochemical measurements compared with gravimetric tests.

- An experimental test involving varying gas temperature every 8 hours over a 40 hours period indicated that the system was able to respond to changes in the operating conditions rapidly and effectively, which can prove beneficial in furthering the understanding of TLC mechanisms.

5.Acknowledgments

Authors would like to thank Shell and CNPq for their financial support.

6.References

1. Paillassa R, Dieumegard M, Estevoyer M. Corrosion control in the gathering system at Lacq sour gas field. Proc. 2nd Int. Congress of Metallic Corrosion (Houston, TX: NACE International, 1963); 1963.
2. Estavoyer M. Corrosion problems at Lack sour gas field. NACE publication "H₂S corrosion in oil and gas production". 1981: 905.
3. Gunaltun YM, Supriyatman D, Achmad J. Top of line corrosion in multiphase gas lines. A case history. Corrosion 1999. 1999 (36):1-9.
4. Vitse F. Experimental and theoretical study of the phenomena of corrosion by carbon dioxide under dewing conditions at the top of a horizontal pipeline in the presence of non-condensable gas [PhD]: Ohio University; 2002.
5. Gunaltun Y, Pou TE, Singer M, Duret C, Espitalier S. Laboratory testing of volatile corrosion inhibitors. Corrosion 2010. 2010.
6. Jevremović I, Singer M, Achour M, Mišković-Stanković V, Nešić S. Evaluation of a Novel Top-of-the-Line Corrosion (TLC) Mitigation Method in a Large-Scale Flow Loop. Corrosion. 2014;71(3):389-397.
7. Kahyarian A, Singer M, Nesic S. Modeling of uniform CO₂ corrosion of mild steel in gas transportation systems: A review. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2016. doi: 10.1016/j.jngse.2015.12.052.
8. Islam MM, Pojtanabuntoeng T, Gubner R. Study of the top-of-the-line corrosion using a novel electrochemical probe. Corrosion. 2017;74(5):588-598.

9. Rozi F, Mohebbi H, Ismail MC, Kakooei S, Ahmadi M, Aghasadeghi A, Aghasadeghi, A. Laboratory investigation on the condensation and corrosion rates of top of line corrosion in carbon steel: a case study from pipeline transporting wet gas in elevated temperature. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2018;53(6): 444-448.
10. Singer M. 16 - Top-of-the-line corrosion. In: El-Sherik AM, editor. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*. Boston: Woodhead Publishing; 2017. p. 385-408.
11. Okafor PC, Nesic S. Effect of acetic acid on CO₂ corrosion of carbon steel in vapour-water two phase horizontal flow. *Chemical Engineering Communications*. 2007; 194(2):141-157. doi: 10.1080/00986440600642975.
12. Standard A. G1-03. Standard Practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, *Annual Book of ASTM Standards*. 2003; 3:17-25.
13. Ramachandran S, Jovancicevic V, Rodgers P, Ahmed I, Al-Waranbi M. A new top-of-the-line corrosion inhibitor to mitigate carbon dioxide corrosion in wet gas systems. *Corrosion 2013*; 2013: NACE International.
14. Korin E, Shelly M, Hayon J, Ydgar R, Bettelheim, A. Solid-state electrochemical probing of atmospheric and galvanic corrosion. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002;149(7):B328-B332.
15. Thodla R, Francois A, Sridhar N. Materials performance in supercritical CO₂ environments. *Corrosion 2009*; 2009: NACE International.
16. Ayello F, Evans K, Thodla R, Sridhar N. Effect of impurities on corrosion of steel in supercritical CO₂. *Corrosion 2010*. 2010.
17. Beck J, Fedkin M, Lvov S, Fedkin M, Ziomek-Moroz M. Membrane-coated electrochemical probe for corrosion measurements of high strength carbon steel in supercritical CO₂. *Corrosion 2013*; 2013.
18. Oehler MC, Bailey SI, Gubner RC. Comparison of top-of-the-line corrosion test methods for generic volatile inhibitor compounds. *NACE Top of Line Conference*; 2012.
19. Zhang Z, Hinkson D, Singer M, Wang H, Nesic S. A mechanistic model of top-of-the-line corrosion. *Corrosion*. 2007;63(11):12. doi: 10.5006/1.3278321.

Table 1: X65 Carbon steel composition (wt. %)

C	Mn	Ni	Nb	Cr	Mo	Si	Al
0.12	1.27	0.07	0.054	0.11	0.17	0.18	0.022
Sn	V	Cu	Ti	P	B	S	Fe
0.008	0.057	0.12	0.001	0.008	0.005	0.002	Bal

Table 2: Test matrix considered for mass loss and electrochemical experiments.

Gas Temperature, T_g (°C)	External Temperature, T_{external} (°C)	Specimen Surface Temperature T_s (°C)
40 ± 0.5	-10 ± 0.5	8.0 ± 1.0
40 ± 0.5	30 ± 0.5	35.0 ± 0.5
50 ± 0.5	-10 ± 0.5	18.0 ± 1.5
50 ± 0.5	30 ± 0.5	40.5 ± 1.5
60 ± 0.5	-10 ± 0.5	30.5 ± 1.0
60 ± 0.5	10 ± 0.5	40.0 ± 1.0
60 ± 0.5	30 ± 0.5	49.5 ± 0.5
70 ± 0.5	-10 ± 0.5	48.0 ± 1.0
70 ± 0.5	30 ± 0.5	60.0 ± 0.5

Table 3: Corrosion rates determined by gravimetric analysis over 20 hours for a range of different operating conditions

T_g (°C)	T_s (°C)	WCR (mL/m ² s)	Corrosion Rate by Mass Loss (mm/year)
40 ± 0.5	8.0 ± 1.0	0.21 ± 0.00	0.66 ± 0.13
40 ± 0.5	35.0 ± 0.5	0.07 ± 0.01	0.83 ± 0.21
50 ± 0.5	18.0 ± 1.5	0.39 ± 0.01	0.76 ± 0.04
50 ± 0.5	40.5 ± 1.5	0.17 ± 0.03	1.40 ± 0.13
60 ± 0.5	30.5 ± 1.0	0.64 ± 0.01	0.95 ± 0.03
60 ± 0.5	40.0 ± 1.0	0.50 ± 0.02	1.44 ± 0.30
60 ± 0.5	49.5 ± 0.5	0.38 ± 0.02	1.72 ± 0.19
70 ± 0.5	48.0 ± 1.0	1.05 ± 0.02	1.39 ± 0.19
70 ± 0.5	60.0 ± 1.0	0.66 ± 0.03	2.19 ± 0.17

Table 4: Measured Tafel constants and calculated Stern-Geary coefficients for TLC experiments.

T_g (°C)	T_s (°C)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	B (Stern-Geary coefficient)
40 ± 0.5	8.0 ± 1.0	83	420	30
40 ± 0.5	35.0 ± 0.5	35	202	13
50 ± 0.5	18.0 ± 1.5	52	425	20
50 ± 0.5	40.5 ± 1.5	63	232	25
60 ± 0.5	30.5 ± 1.0	42	350	16
60 ± 0.5	40.0 ± 1.0	52	320	19
60 ± 0.5	49.5 ± 0.5	65	265	24
70 ± 0.5	48.0 ± 1.0	50	385	19
70 ± 0.5	60.0 ± 1.0	50	260	18

Table 5: Comparison between the electrochemistry corrosion rate by LPR and gravimetric analysis

Temperatures (°C)		Corrosion Rate (mm/year)		% difference between the two techniques
T _g	T _s	LPR	Gravimetric	
40	8.0	0.64 ± 0.08	0.66 ± 0.13	2
50	18.0	0.62 ± 0.12	0.76 ± 0.04	18
40	35.0	0.59 ± 0.05	0.83 ± 0.08	19
60	30.5	0.73 ± 0.10	0.95 ± 0.03	23
70	48.0	1.75 ± 0.07	1.39 ± 0.20	26
50	40.5	1.60 ± 0.11	1.40 ± 0.13	20
60	40.0	1.42 ± 0.15	1.44 ± 0.33	1
60	49.5	1.91 ± 0.08	1.72 ± 0.19	11
70	60.0	2.74 ± 0.24	2.19 ± 0.17	25
Average % error and standard deviation				16.11 ± 9.38

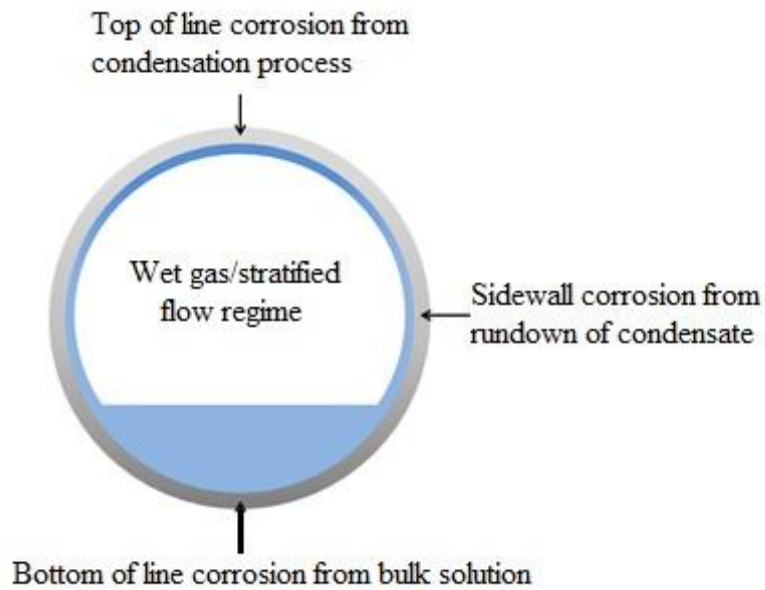


Figure 1: Schematic representation of the Top of Line Corrosion (TLC) process from a pipeline cross-sectioned view.

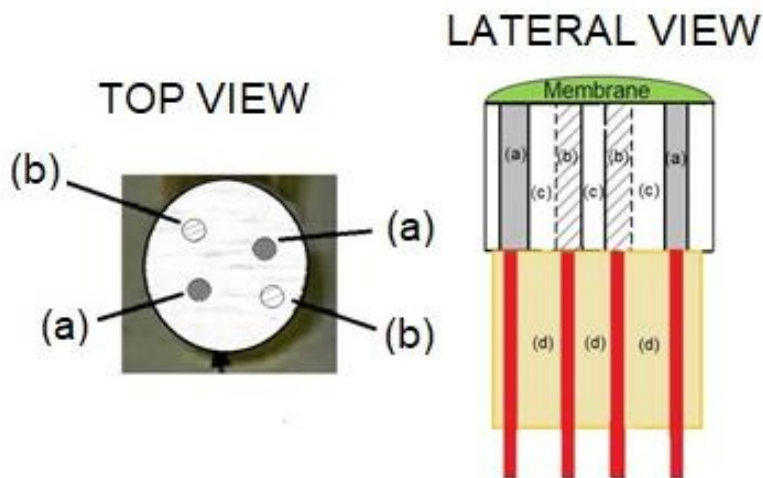


Figure 2: Schematic representation of a flush mounted probe with two X65 working electrodes (a) and two platinum counter/quasi-reference electrodes (b) set in PTFE disk (c) with the wires sealed in epoxy (d) adapted from Beck et al. [17] and reproduced with permission from NACE International, Houston, TX. All rights reserved.

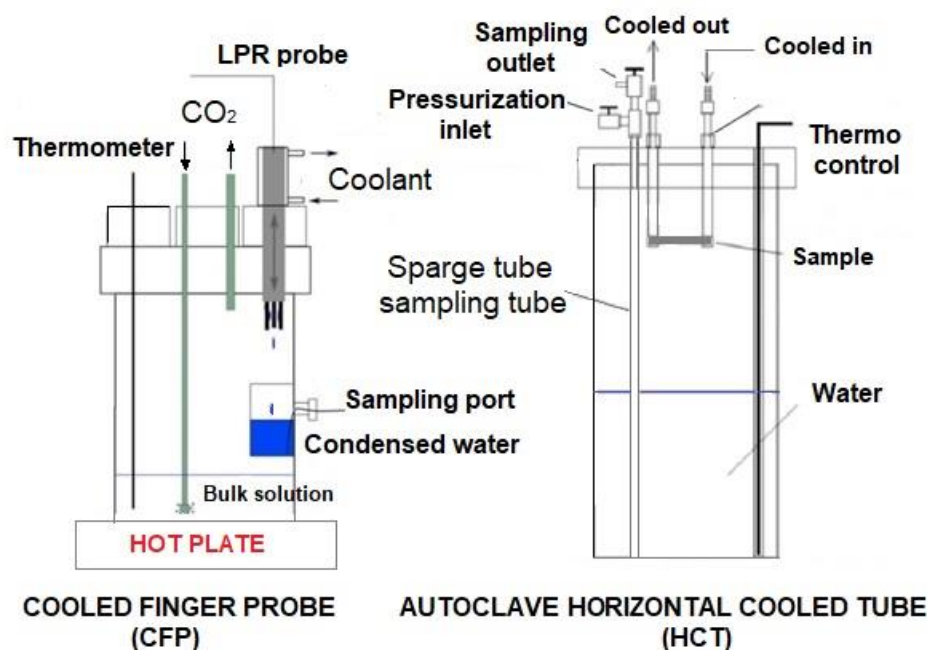


Figure 3: Cooled finger probe (CFP) and autoclave horizontal cooled tube (HCT) – adapted from Oehler et al. [18] and reproduced with permission from NACE International, Houston, TX. All rights reserved.

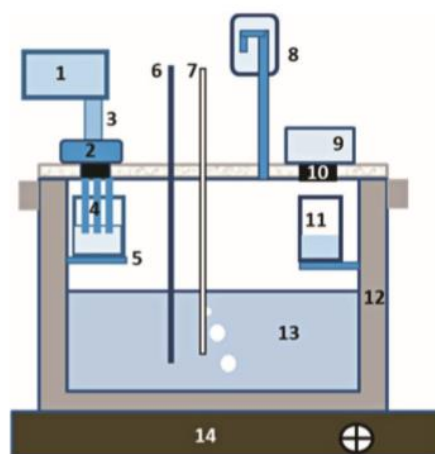


Figure 4: Schematic of the experiment set-up; 1. Potentiometer, 2. Condenser, 3. LPR probe, 4. LPR cooled electrodes, 5. Shelf, 6. CO₂ bubbler, 7. Thermometer, 8. Gas outlet, 9. Condenser, 10. Sample, 11. Condensation collector, 12. Glass cell container, 13. Brine bulk solution, 14. Heating source. Adapted from Rozi et al. [9] and reproduced with permission from Corrosion Engineering, Science and Technology. All rights reserved.

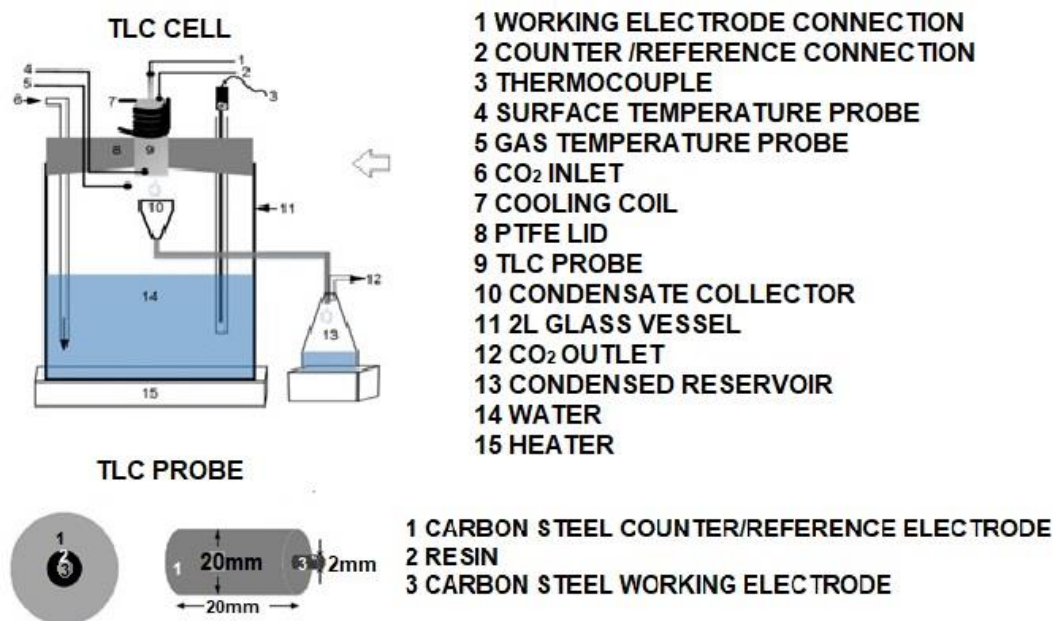


Figure 5: Schematic of TLC setup and electrochemical probe – adapted from Islam et al. [8] and reproduced with permission from NACE International, Houston, TX. All rights reserved.

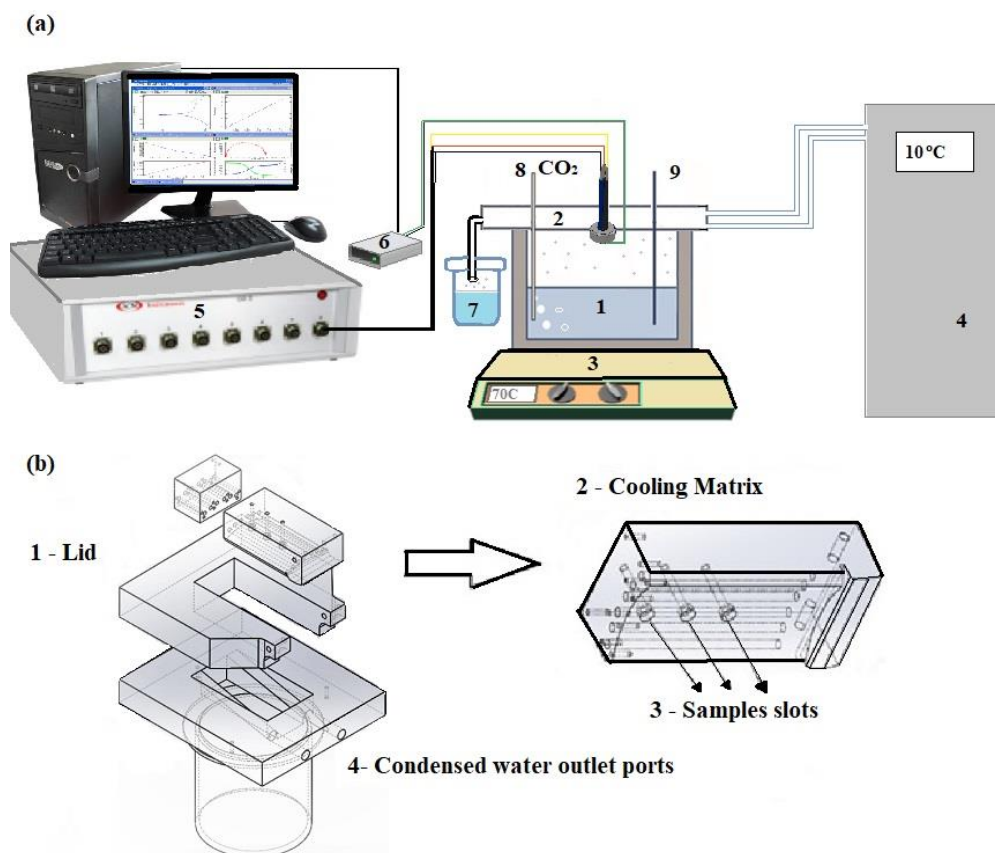


Figure 6: Top of line corrosion setup: (a) Schematic of complete setup (1 - 2L glass cell, 2 - custom lid, 3 – hot plate, 4 - chiller, 5 – potentiostat, 6 – multi channel K-type

thermocouples , 7 – condensation collector, 8 – CO₂ inlet and 9 - thermometer) and (b) Exploded view of the TLC cell.

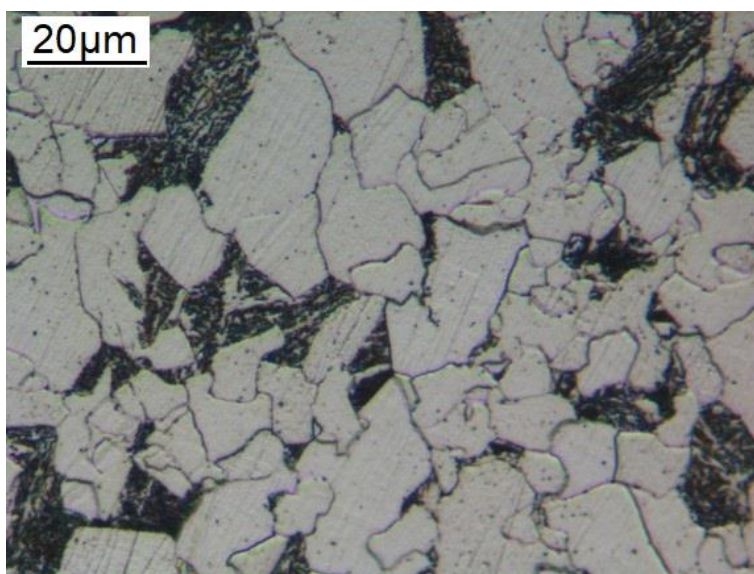


Figure 7: Optical microscope image of X65 carbon steel after polishing and etching in 2% Nital solution for 15 seconds, revealing typical ferrite (light) and pearlite (darker) microconstituents.

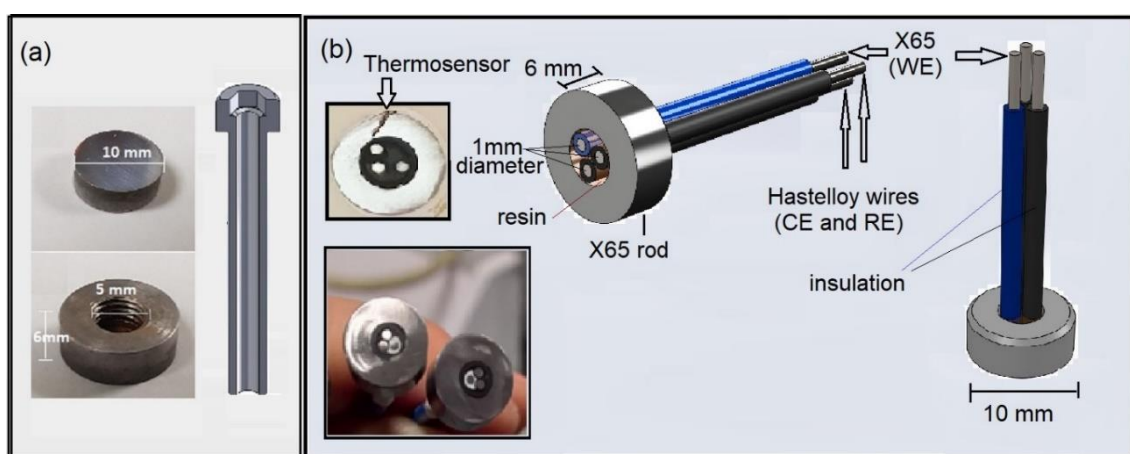


Figure 8: Geometry and design of (a) mass loss specimen and (b) electrochemistry specimen.

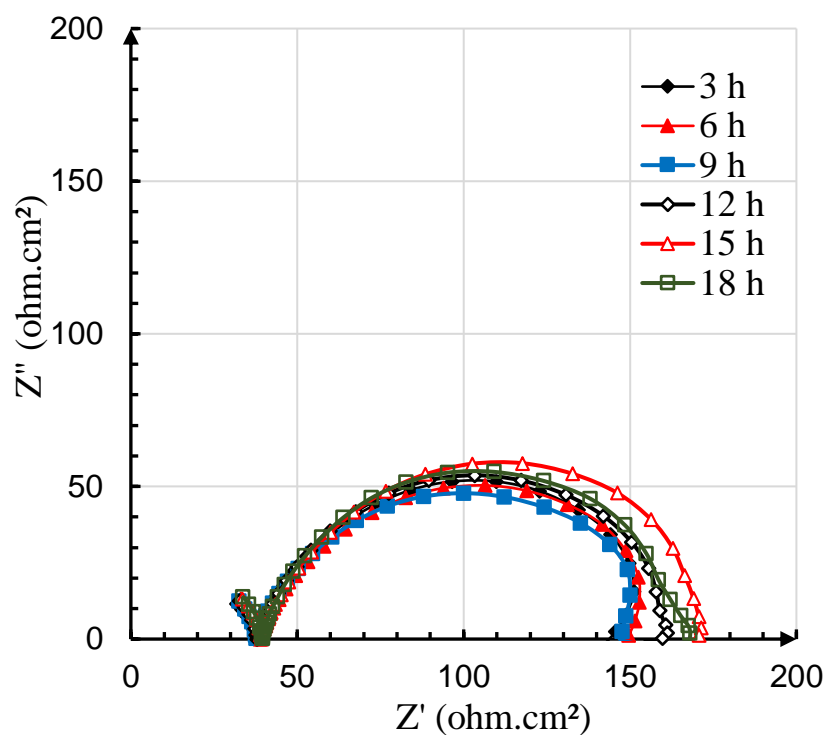


Figure 9 : Nyquist plots (at gas temperature 60°C and surface temperature 49.5°C) at different time periods over a 20 hours experiment.

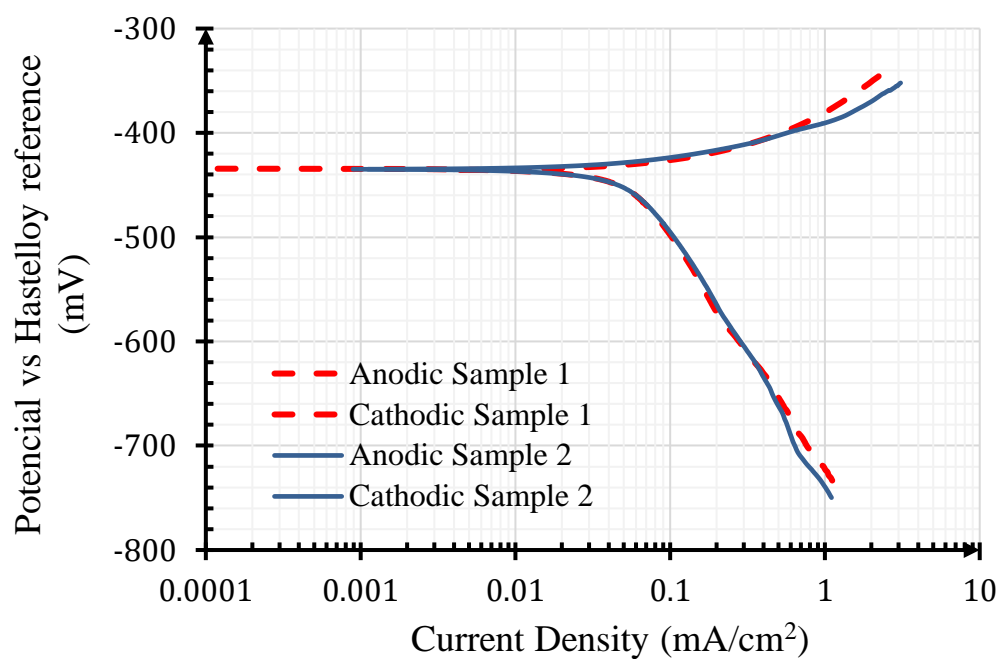


Figure 10: Tafel plots (gas temperature 40°C and surface temperature 35°C) after 20 hours exposure to TLC environment.

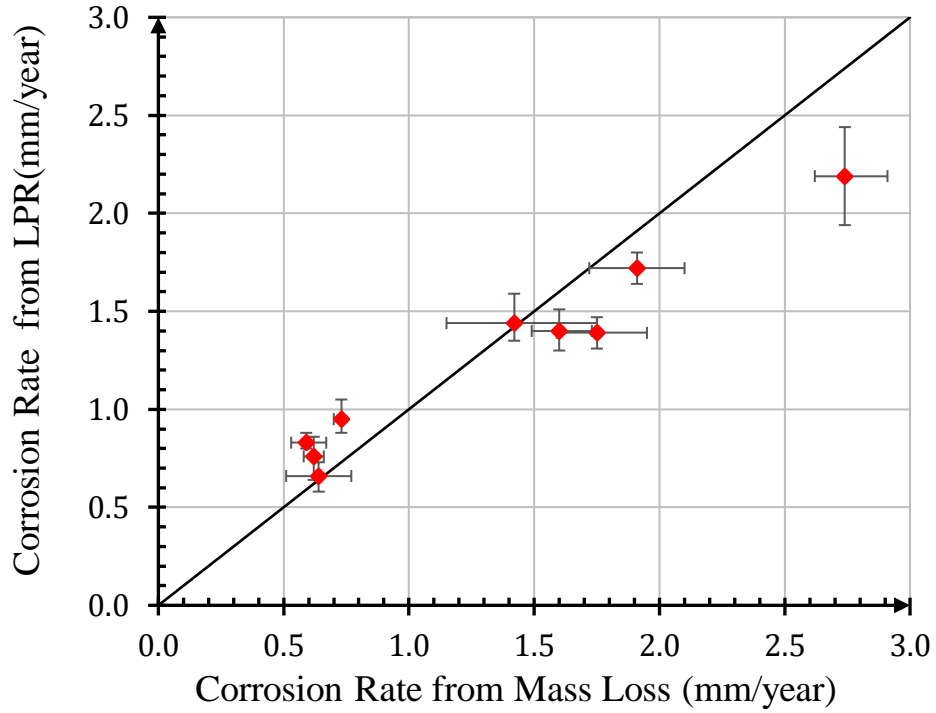


Figure 11 : Comparison between corrosion rates obtained from LPR tests and mass loss for 9 experimental TLC conditions.

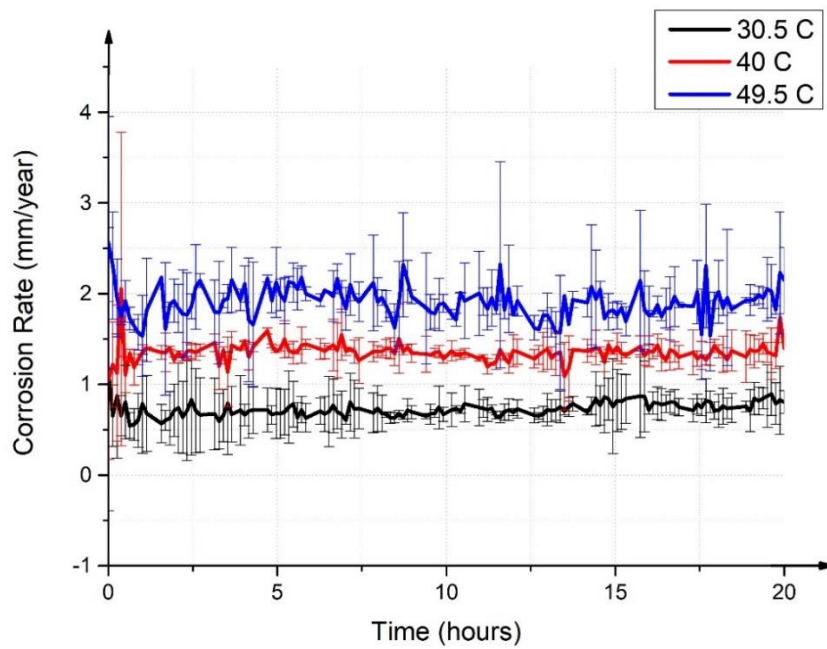


Figure 12: Comparison of in situ corrosion rates determined from LPR measurements in a TLC environment using solid-state miniature electrodes over 20 hours of exposure. Test conditions were $T_g = 60^\circ\text{C}$ at T_s values of 30.5, 40 and 49.5°C . The corresponding Stern-Geary coefficients implemented are provided next to each plot.

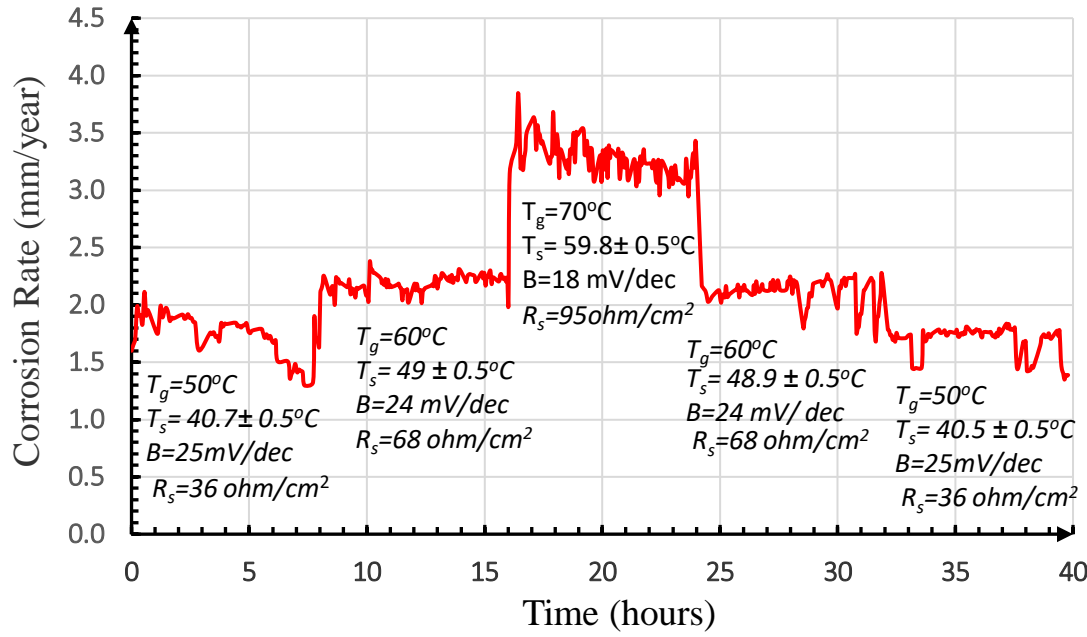


Figure 13: In situ corrosion rates determined from LPR measurements in a TLC environment using solid-state miniature electrodes over 40 hours of exposure. Test conditions were varied throughout the experiment from $T_g = 50$ to 70°C . The Stern-Geary coefficient used to convert the charge-transfer resistance to corrosion rate are provided alongside each section of the corrosion transient response.